

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2001 (20.03.01)	
International application No. PCT/JP00/04888	Applicant's or agent's file reference 09371
International filing date (day/month/year) 21 July 2000 (21.07.00)	Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)
Applicant YOSHIMARU, Masaaki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 19 February 2001 (19.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PARENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TAKASHIMA, Hajime
Fujimura Yamato Seimei Building
2-14, Fushimimachi 4-chome
Chuo-ku
Osaka-shi
Osaka 541-0044
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 21 août 2001 (21.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 09371	
International application No. PCT/JP00/04888	International filing date (day/month/year) 21 juillet 2000 (21.07.00)

1. The following indications appeared on record concerning: <input type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address TAKASHIMA, Hajime Yuki Bldg. 3-9, Hiranomachi 3-chome, Chuo-ku Osaka-shi, Osaka 541-0046 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence		
Name and Address TAKASHIMA, Hajime Fujimura Yamato Seimei Building 2-14, Fushimimachi 4-chome Chuo-ku Osaka-shi Osaka 541-0044 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer KUBO Susumu
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/05848 A1(51) 国際特許分類⁷: C08F 8/42, 30/06, A01N 55/08, C09D
5/16, 143/00, C02F 1/50 // A01K 75/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04888

(22) 国際出願日: 2000 年 7 月 21 日 (21.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/206799 1999 年 7 月 21 日 (21.07.1999) JP
特願2000/76939 2000 年 3 月 17 日 (17.03.2000) JP
特願2000/80153 2000 年 3 月 22 日 (22.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 吉富ファインケミカル株式会社 (YOSHITOMI FINE CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町二丁目4番9号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉丸正哲 (YOSHIMARU, Masaaki) [JP/JP]. 古原正則 (KOHARA, Masanori) [JP/JP]; 〒871-8550 福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉富ファインケミカル株式会社 研究開発本部 研究所内 Fukuoka (JP). 渋谷恵史 (SHIBUYA, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町二丁目4番9号 吉富ファインケミカル株式会社 研究開発本部 開発部内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号 湯木ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, NO, SG, US.

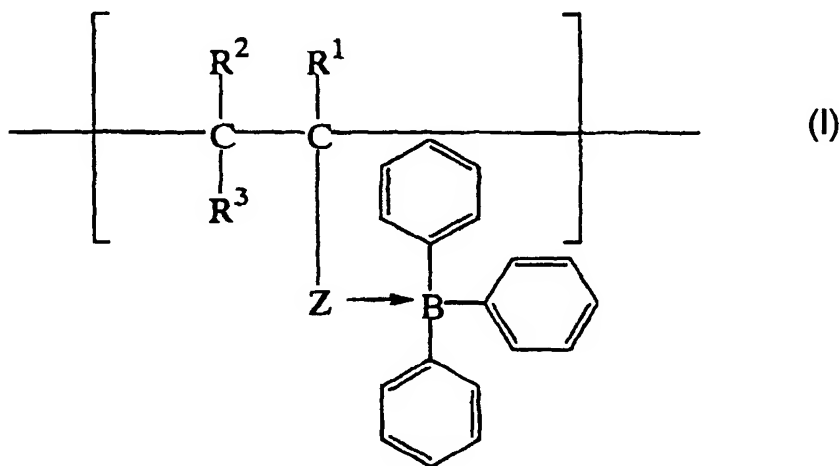
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: TRIPHENYLBORON-CONTAINING POLYMERS AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: トリフェニルボロン含有ポリマーおよびその用途



(57) Abstract: Polymers containing triphenylboron-containing constitutional units represented by general formula (I) exhibit an excellent effect of preventing adhesion of aquatic pests such as coelenterates, shells and annelid polychaetes over a long period of time. Because of serving not only as the active ingredients but as binders, these polymers are highly compatible with other resin coatings and exert little undesirable effects on the environment. Owing to these characteristics, the above polymers are usable as excellent preventives for stains caused by the adhesion of aquatic pests. In said formula [I], each symbol is as defined in the description.

[続葉有]

WO 01/05848 A1

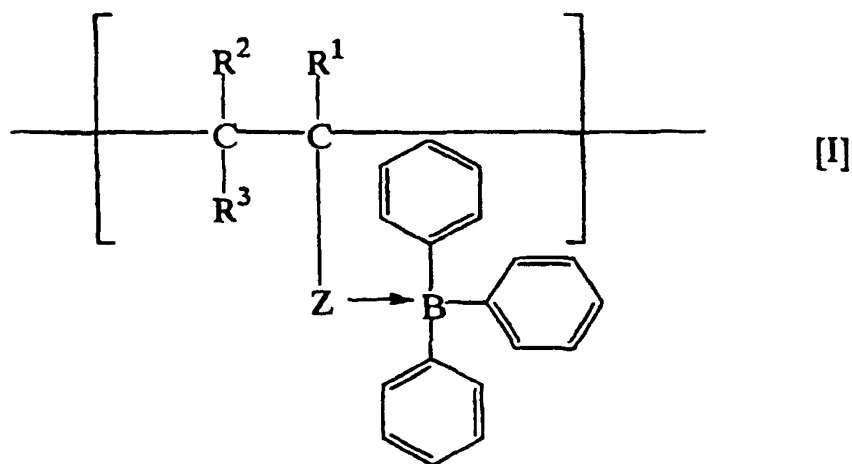


— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正 受
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

一般式[I] :



〔式中、各記号は明細書に記載の通りである。〕

で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマーは、腔腸動物、貝類、管
棲多毛類等の水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を長期にわたって示し、さら
に、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能も有するので、他の塗料用樹
脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないため、水棲汚損生物の付着
による汚損の優れた防止剤として利用できる。

明細書

トリフェニルボロン含有ポリマーおよびその用途

技術分野

本発明は、トリフェニルボロン含有ポリマーおよびその用途に関し、より詳しくは、養殖用または定置用の漁網に水棲汚損生物が付着し、繁殖することを防止する漁網防汚剤や、船舶の船底、漁網に使用される浮き子やロープ等の資材、原子力および火力発電所の復水器冷却用水路等に水棲汚損生物が付着し、繁殖することを防止する水中防汚塗料（例えば、船底防汚塗料）等の、水棲汚損生物の付着による汚損の防止剤（以下、汚損防止剤ともいう。）に関する。

背景技術

船舶の船底または養殖用もしくは定置用の漁網等に、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物、貝類、管棲多毛類、海藻類、コケムシ、軟体動物類等の水棲生物が付着すると、船舶や漁網に大きな経済的損失を与えるので、これらの水棲生物は水棲汚損生物と呼ばれる。例えば、漁網にフジツボ等が付着すると網目が塞がれるため、潮の流通が阻害されて水中酸素が不足して養殖魚を窒息死させたり、波浪抵抗が大きくなって台風時には網の破損等を引き起こすことがある。

また、船底にこれらの水棲汚損生物が付着すると、船の推進効率を低下させて燃費が上昇し経済的損失を被ることになる。そのため汚損対象物の保守に努め経済的損失の低減を計るのに多大の労力と保守費用をかけているのが現状である。

これまで水棲汚損生物の付着防止策として種々の研究や提案がなされてきた。実用的には一連の有機錫化合物の使用が有効であるが、有機錫化合物は概して毒性が強く、これらを含む商品を不用意に取り扱うと取扱者に障害をもたらす恐れがあるうえに、環境汚染につながる可能性もある。

このような理由から低公害性の漁網防汚剤、水中防汚塗料（例えば、船底防汚塗料など）等の、水棲汚損生物の付着による汚損の防止剤、即ち汚損防止剤の出現が望まれている。例えば、特公昭51-10849号公報にはベンゾチアゾール化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、特開昭60-38306号公報、特開昭63-2842

75号公報および特公平1-11606号公報には、テトラアルキルチウラムジスルフィッド化合物とその他の化合物とを組み合わせた種々の漁網用防汚剤、防汚塗料組成物が、特公昭61-50984号公報には3-イソチアゾロン化合物を有効成分とする海洋構築物の汚染防止剤が、特公平1-20665号公報、特公平2-24242号公報、特開昭53-9320号公報、特開平5-201804号公報、特開平6-100405号公報、特開平6-100408号公報等にはマレイミド化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、それぞれ開示されている。

しかし、これらの防汚剤は、いずれも、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物に対する付着防止効果が弱く、東北地方や北海道地方の沿岸等の腔腸動物の棲息海域では使用できなかった。さらに、フジツボやイガイ等の貝類やカサネカンザシ等の管棲多毛類が多く棲息する東海、西日本海域等では、従来の防汚剤ではその付着防止効果が弱く、これらの水棲汚損生物の付着を有効に防止することはできなかった。

従来より、亜酸化銅が貝類に対し有効である事が知られており、また銅ピリチオン等の有機銅系の防汚剤が貝類と管棲多毛類に対し効果があることが確認されている。しかし、亜酸化銅は管棲多毛類や腔腸動物の付着防止には効果が弱く、また有機銅系の防汚剤は、塗料に混合すると塗料を増粘、ゲル化することが多いので、塗料に混合し難いといった欠点があった。

また、特開平8-295608号公報にはトリフェニルボロンアルキルアミン付加化合物を有効成分とする漁網防汚剤が、特開平8-295609号公報にはトリフェニルボロンオクタデシルアミン付加化合物を含有する溶液が、WO98/33892号公報にはトリフェニルボロン含有アリルアミン型ポリマーが開示されているが、有効成分を持続的に溶出させることは難しく、長期にわたって防汚効果を持続させることができなかった。また、特開平11-199801号公報にはトリアリールホウ素含有ポリマーが、特開平11-302571号公報にはトリ置換ボロン含有-アミン錯化合物が結合した樹脂が、それぞれ開示されている。

本発明は、上記の欠点を解決しようとするものであり、その目的は、腔腸動物、貝類、管棲多毛類等の水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を示す防汚成分、並び

に当該成分を含有し、長期にわたって効果が持続する汚損防止剤を提供することにある。

さらに、他の防汚成分、塗料樹脂等との混和性に優れ、かつバインダー（結着剤）としての機能も有しており、環境に与える悪影響が少ない防汚成分、並びに当該成分を含有する汚損防止剤を提供することも合わせて目的としている。

発明の開示

本発明者らは、上記した従来の漁網防汚剤、水中防汚塗料等の汚損防止剤の諸欠点を克服するために、鋭意研究に努力した結果、環境汚染の恐れが少なく、水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を長期にわたって示す、新規なトリフェニルボロン含有ポリマーおよびこれを含有する汚損防止剤を発明した。即ち、新規なトリフェニルボロン含有ポリマーが、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；あるいはその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を長期にわたって示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。特に、後記式（３）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマーは、当該トリフェニルボロン含有構成単位の単独重合よりも、（メタ）アクリル酸金属塩との共重合によって、自己研磨性あり、長期にわたって防汚効果が発揮できるポリマーを得ることができる。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーは、トリフェニルボロン含有構成単位を含むものであり、同一分子内に塗膜形成能を有する樹脂部分を持つために、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能を合わせて持たせることができ、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないという特徴を持っている。

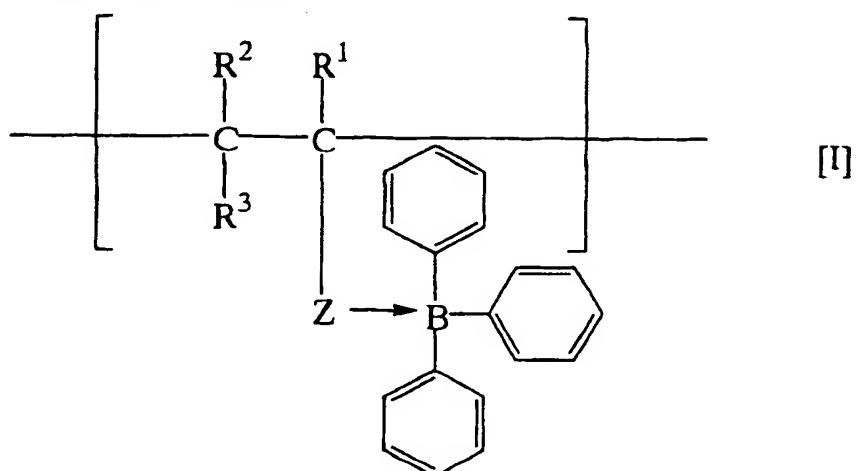
図面の簡単な説明

図１は、実施例５で得られたポリマーのＩＲ（赤外線）スペクトルを示す。

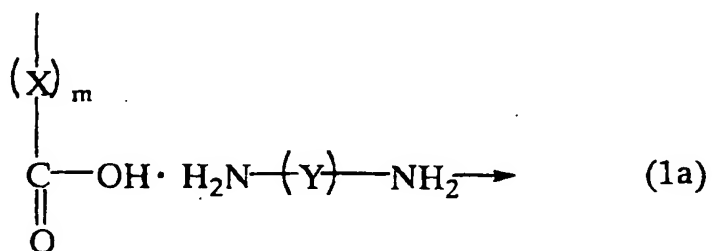
図２は、実施例４５で得られたポリマーのＩＲ（赤外線）スペクトルである。

発明の実施の形態

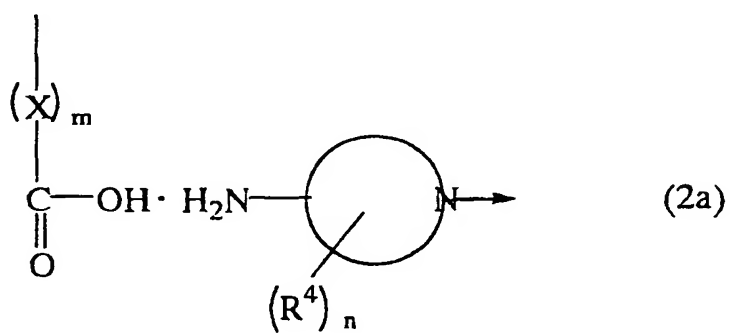
本発明は、一般式[I]：



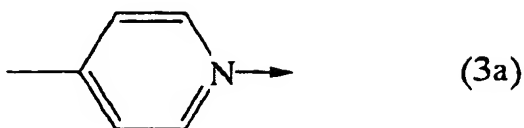
[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Zは、一般式(1a)：



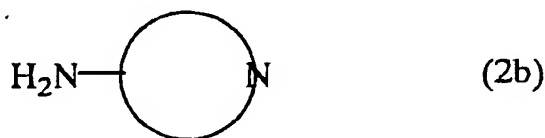
一般式(2a)：



または式(3a)：



で表される基を示す。ここで、一般式 (1 a)、(2 a) 中、Xは炭素数 1～18 のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基(ここで R^5 および R^6 は、同一または異なって、炭素数 1～18 のアルキレン基またはアリーレン基を示す。)を示し；Yは炭素数 2～18 のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し；mは 0 または 1 を示し；n個の R^4 は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数 1～18 のアルキル基を示し；nは 0～3 の整数を示し；一般式 (2 b)：



で表される基は、アミノ基で置換されたN含有複素環を示す。]

で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー、当該ポリマーを含有する組成物、および当該ポリマーを含有する汚損防止剤に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式 [I] における R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でもメチルが好ましい。

R^1 、 R^2 および R^3 としては、それぞれ水素原子、メチルが好ましい。

一般式 (2 a) における R^4 のハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。また、 R^4 の炭素数 1～18 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、

2-エチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でも炭素数1~4のアルキル基が好ましい。R⁴としては、水素原子、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。nとしては0、1が好ましい。

一般式(1a)および(2a)におけるXの炭素数1~18のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、3-メチルテトラメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン等の直鎖または分岐鎖アルキレン基が挙げられ、中でも炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。

一般式(1a)および(2a)におけるXのアリーレン基としては、例えば、o-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレン、1,8-ナフチレン、1,7-ナフチレン、1,6-ナフチレン、1,4-ナフチレン、1,3-ナフチレン、1,2-ナフチレン、2,3-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,7-ナフチレン等が挙げられ、中でもp-フェニレンが好ましい。

一般式(1a)および(2a)におけるXのアラルキレン基とは、-Ar-Alk-または-Alk-Ar-（ここでArはアリーレン基をいい、Alkはアルキレン基をいう。）をいい、例えば、ベンジレン(-C₆H₄-CH₂-または-CH₂-C₆H₄-)、フェネチレン(-C₆H₄-C₂H₅-または-C₂H₅-C₆H₄-)等が挙げられ、中でも、ベンジレンが好ましい。

一般式(1a)および(2a)におけるXの、-C(=O)-R⁵-基、-C(=O)-O-R⁵-基、-O-R⁵-基、-C(=O)-O-R⁵-O-C(=O)-基または-C(=O)-O-R⁵-O-C(=O)-R⁶-基におけるR⁵およびR⁶の炭素数1~18のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、2-メチルテトラメチレン、3-メチルテトラメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン等の直鎖または分岐鎖アルキレン基が挙げられ、中でも炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。

一般式(1a)および(2a)におけるXの、-C(=O)-R⁵-基、-C(=O)-O-R⁵-基、-O-R⁵-基、-C(=O)-O-R⁵-O-C(=O)-基

または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6-$ 基における R^5 および R^6 のアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、1, 8-ナフチレン、1, 7-ナフチレン、1, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 3-ナフチレン、1, 2-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、2, 6-ナフチレン、2, 7-ナフチレン等が挙げられ、中でも *p*-フェニレンが好ましい。

一般式 (1 a) および (2 a) における X としては、存在しない (即ち m が 0) か、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基が好ましい。

一般式 (1 a) における Y の炭素数 2 ~ 18 のアルキレン基としては、例えば、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン等のアルキレン基が挙げられ、中でもエチレン、プロピレンが好ましい。

一般式 (1 a) における Y のアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、1, 8-ナフチレン、1, 7-ナフチレン、1, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 3-ナフチレン、1, 2-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、2, 6-ナフチレン、2, 7-ナフチレン等が挙げられ、中でも *p*-フェニレンが好ましい。

一般式 (1 a) における Y のアラルキレン基とは、 $-Ar-Alk-$ または $-Alk-Ar-$ (ここで Ar はアリーレン基をいい、Alk はアルキレン基をいう) をいい、例えば、ベンジレン ($-C_6H_4-CH_2-$ または $-CH_2-C_6H_4-$)、フェネチレン ($-C_6H_4-C_2H_5-$ 、または $-C_2H_5-C_6H_4-$) 等が挙げられ、中でも、ベンジレンが好ましい。

一般式 (1 a) における Y のシクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 10 であり、例えば、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレン、シクロデシレン等が挙げられ、中でもシクロヘキシレンが好ましい。

一般式 (1 a) における Y としては、エチレン、プロピレン、*p*-フェニレンが好ましい。

一般式 (2 b) のアミノ基で置換された N 含有複素環における N 含有複素環として

は、複素単環でも縮合複素環でもよく、また飽和複素環でも不飽和複素環でもよく、また硫黄原子や酸素原子を含んでいてもよいが、好ましくは5もしくは6員環またはそれを含む縮合環が好ましく、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、ピラゾール環、ピロリジン環、ピラゾリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、プリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、インダゾール環、トリアゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、キノリン環等が挙げられ、中でもピリジン環、ピペリジン環が好ましい。

一般式(4)における R^7 の炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でもメチルが好ましい。 R^7 としては水素原子、メチルが好ましい。

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} の有機酸残基とは、有機酸のカルボキシル基から水素原子を除いた残りをいい、有機酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオン酸、オクチル酸、パーサチック酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、モノクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸等の置換基を有していてもよい炭素数1~18の飽和および不飽和脂肪族カルボン酸；安息香酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、サリチル酸、クレソチン酸等の置換基を有していてもよい芳香族カルボン酸；2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸等の置換基を有していてもよい芳香族脂肪族カルボン酸；キノリンカルボン酸等の複素環カルボン酸；ビルビン酸等が挙げられる。

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} の炭素数1~18のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、オクタデシル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられる。

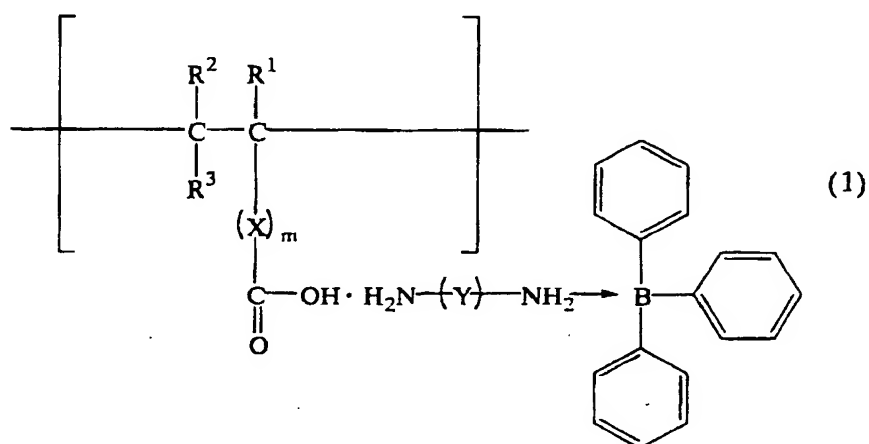
一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} のアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシル等の炭素数3～10のものが挙げられる。

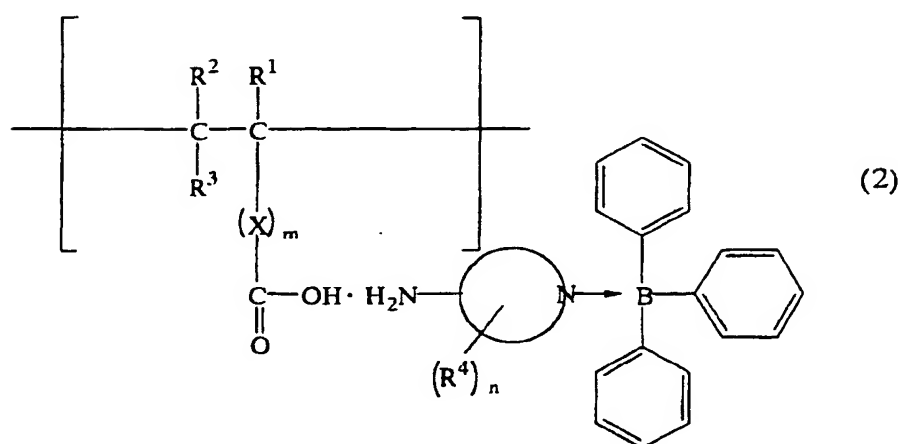
一般式(4)におけるMの金属原子としては、Cu、Zn、Fe、Ni、Co、Pb、Al、Mg等が挙げられ、好ましくはCu、Zn、Mgである。

Mが金属原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、炭素数1～18の脂肪族カルボン酸残基が好ましく、Mが珪素原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

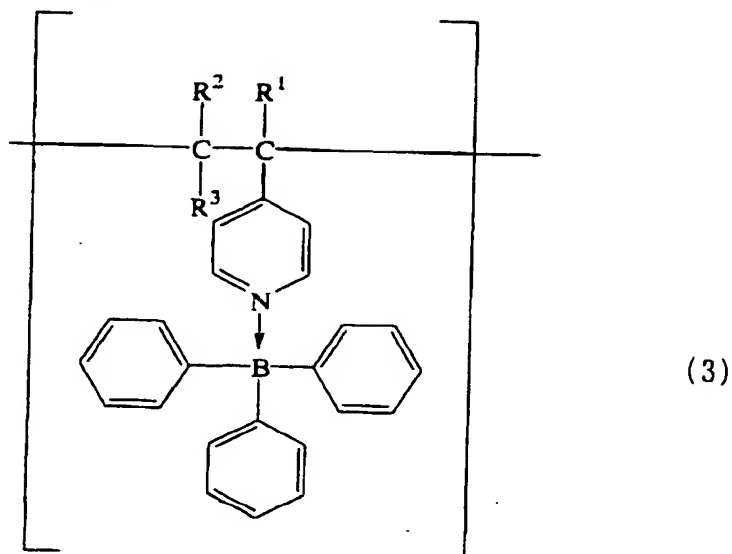
本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーとしては、以下の一般式(1)：



一般式(2)：



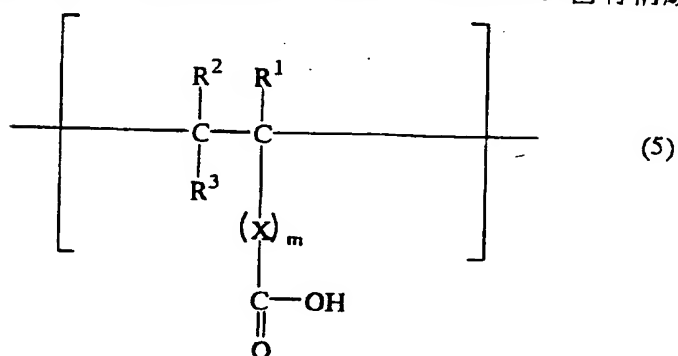
または一般式 (3) :



で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマーがある。ここで、式 (1) ~ (3) 中の各記号は、前記と同義である。

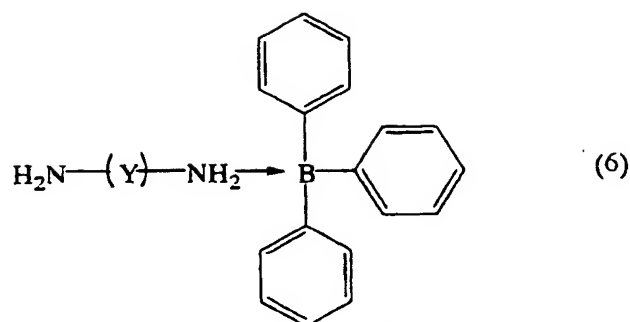
トリフェニルボロン含有ポリマー (1)

本発明の、一般式 (1) で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー (以下、トリフェニルボロン含有ポリマー (1) ともいう。) における、当該一般式 (1) で表されるトリフェニルボロン含有構成単位は、一般式 (5) :



(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるカルボキシル基含有構成単位と、一般式 (6) :



(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物とからなる。

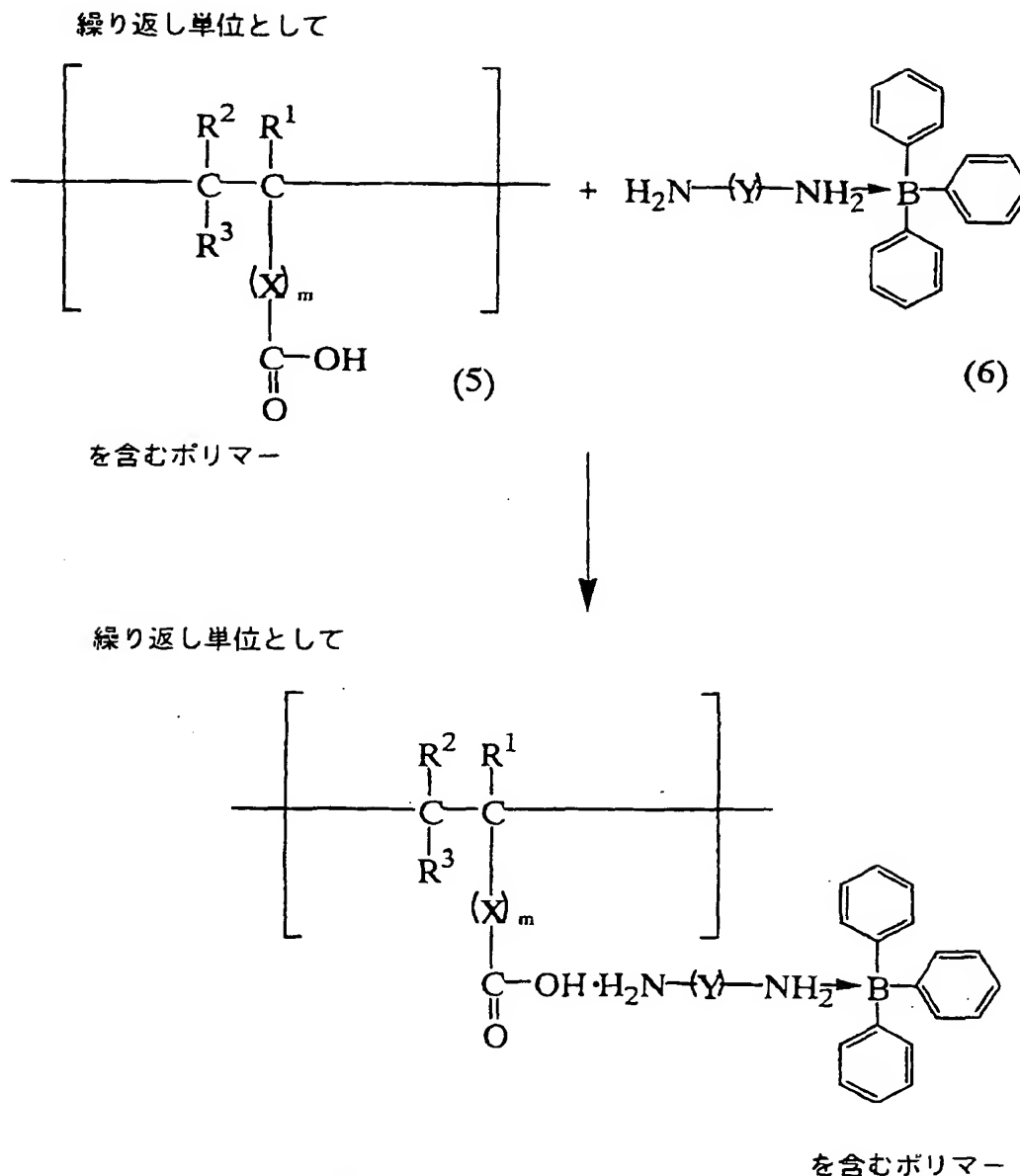
一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位としては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-n-プロピルアクリル酸、2-イソプロピルアクリル酸、2-n-ブチルアクリル酸、2-sec-ブチルアクリル酸、2-tert-ブチルアクリル酸、2-エチル-2-ブテン酸、2-n-プロピル-2-ブテン酸、2-イソプロピル-2-ブテン酸、2-n-ブチル-2-ブテン酸、2-sec-ブチル-2-ブテン酸、2-tert-ブチル-2-ブテン酸、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、4-メチル-2-ペンテン酸、2-エチル-2-ペンテン酸、2-n-プロピル-2-ペンテン酸、2-イソプロピル-2-ペンテン酸、2-n-ブチル-2-ペンテン酸、2-sec-ブチル-2-ペンテン酸、2-tert-ブチル-2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、4-メチル-3-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-エチル-2-ヘキセン酸、2-n-プロピル-2-ヘキセン酸、2-イソプロピル-2-ヘキセン酸、2-n-ブチル-2-ヘキセン酸、2-sec-ブチル-2-ヘキセン酸、2-tert-ブチル-2-ヘキセン酸、3-ヘキセン酸、4-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、2-ヘプテン酸、2-メチル-2-ヘプテン酸、2-エチル-2-ヘプテン酸、2-n-プロピル-2-ヘプテン酸、2-イソプロピル-2-ヘプテン酸、2-n-ブチル-2-ヘプテン酸、2-sec-ブチル-2-ヘプテン酸、2-tert-ブチル-2-ヘプテン酸、3-ヘプテン酸、4-ヘプテン酸、5-ヘプテン酸、6-ヘプテン酸、4-メ

チル-2-ヘキセン酸、5-メチル-2-ヘキセン酸、4,4-ジメチル-2-ペン
 テン酸、2,4-ジメチル-2-ペンテン酸、2,4-ジメチル-2-ヘキセン酸、
 2,5-ジメチル-2-ヘキセン酸、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン酸、3
 -メチル-2-ブテン酸、2,3-ジメチル-2-ブテン酸、3-メチル-2-ペン
 テン酸、2,3-ジメチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ヘキセン酸、2,3
 -ジメチル-2-ヘキセン酸、3,4-ジメチル-2-ペンテン酸、2,3,4-ト
 リメチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ヘブテン酸、2,3-ジメチル-2-
 ヘブテン酸、3,4-ジメチル-2-ヘキセン酸、2,3,4-トリメチル-2-ヘ
 キセン酸、3,5-ジメチル-2-ヘキセン酸、2,3,5-トリメチル-2-ヘキ
 セン酸、3,4,4-トリメチル-2-ペンテン酸、2,3,4,4-テトラメチル
 -2-ペンテン酸、7-オクテン酸、11-ドデセン酸、15-ヘキサデセン酸、1
 7-オクタデセン酸、2-メチル-3-ブテン酸、2-メチル-4-ペンテン酸、2
 -メチル-5-ヘキセン酸、2-メチル-6-ヘブテン酸、2-メチル-7-オクテ
 ン酸、2-メチル-11-ドデセン酸、2-メチル-15-ヘキサデセン酸、2-メ
 チル-17-オクタデセン酸、4-ビニル安息香酸、4-(1-プロベニル)安息香
 酸、4-(イソプロベニル)安息香酸、4-(1-メチル-1-プロベニル)安息香
 酸、4-(2-メチル-1-プロベニル)安息香酸、4-ビニルフェニル酢酸、4-
 (1-プロベニル)フェニル酢酸、4-(イソプロベニル)フェニル酢酸、4-(1
 -メチル-1-プロベニル)フェニル酢酸、4-(2-メチル-1-プロベニル)フ
 ェニル酢酸、2-オキソ-3-ブテン酸、3-オキソ-4-ペンテン酸、4-オキシ
 -5-ヘキセン酸、アクリル酸カルボキシメチルエステル、アクリル酸2-カルボキ
 シエチルエステル、アクリル酸3-カルボキシプロピルエステル、アクリル酸4-カル
 ボキシブチルエステル、アクリル酸5-カルボキシペンチルエステル、アクリル酸
 6-カルボキシヘキシルエステル、アクリル酸7-カルボキシヘブチルエステル、ア
 クリル酸8-カルボキシオクチルエステル、アクリル酸12-カルボキシドデシルエ
 ステル、アクリル酸18-カルボキシオクタデシルエステル、アクリル酸o-カルボ
 キシフェニルエステル、アクリル酸m-カルボキシフェニルエステル、アクリル酸p

ーカルボキシフェニルエステル、2ービニルオキシ酢酸、3ービニルオキシプロピオン酸、シュウ酸モノアクリロイルオキシメチルエステル、シュウ酸モノー3ーアクリロイルオキシプロピルエステル、マロン酸モノアクリロイルオキシメチルエステル、マロン酸モノー3ーアクリロイルオキシプロピルエステル等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー由来の構成単位が挙げられ、中でもアクリル酸、メタクリル酸由来の構成単位が好ましい。これらの構成単位は、ポリマー中に単独で含まれても、2種以上組み合わせて含まれてもよい。

一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物における、後述する一般式(7)で表されるジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3ージアミノブタン、2,3ージアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4ージアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン等の炭素数2~18のアルキレンジアミン類；mーフェニレンジアミン、pーフェニレンジアミン等のフェニレンジアミン類や1,4ージアミノナフタレン、1,5ージアミノナフタレン等のナフチレンジアミン類等のアリーレンジアミン類；3ーアミノベンジルアミン、4ーアミノベンジルアミン等のアミノベンジルアミン類や3ーアミノフェネチルアミン、4ーアミノフェネチルアミン等のアミノフェネチルアミン類等のアミノアラルキルアミン類；1,3ージアミノシクロヘキサン、1,4ージアミノシクロヘキサン等のジアミノシクロアルカン類；等が挙げられ、中でもエチレンジアミン、プロピレンジアミン、pーフェニレンジアミンが好ましい。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）は、例えば、下記の方法により合成することができる。



（式中、各記号は前記と同義である。）

即ち、トリフェニルボロン含有ポリマー（１）は、一般式（６）で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物またはその溶液を、一般式（５）で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー（以下、カルボキシル基含有ポリマーと略することもある。）の溶液に滴下して反応させ、次いで溶媒を減圧下において留去して除去

することによって得られる。

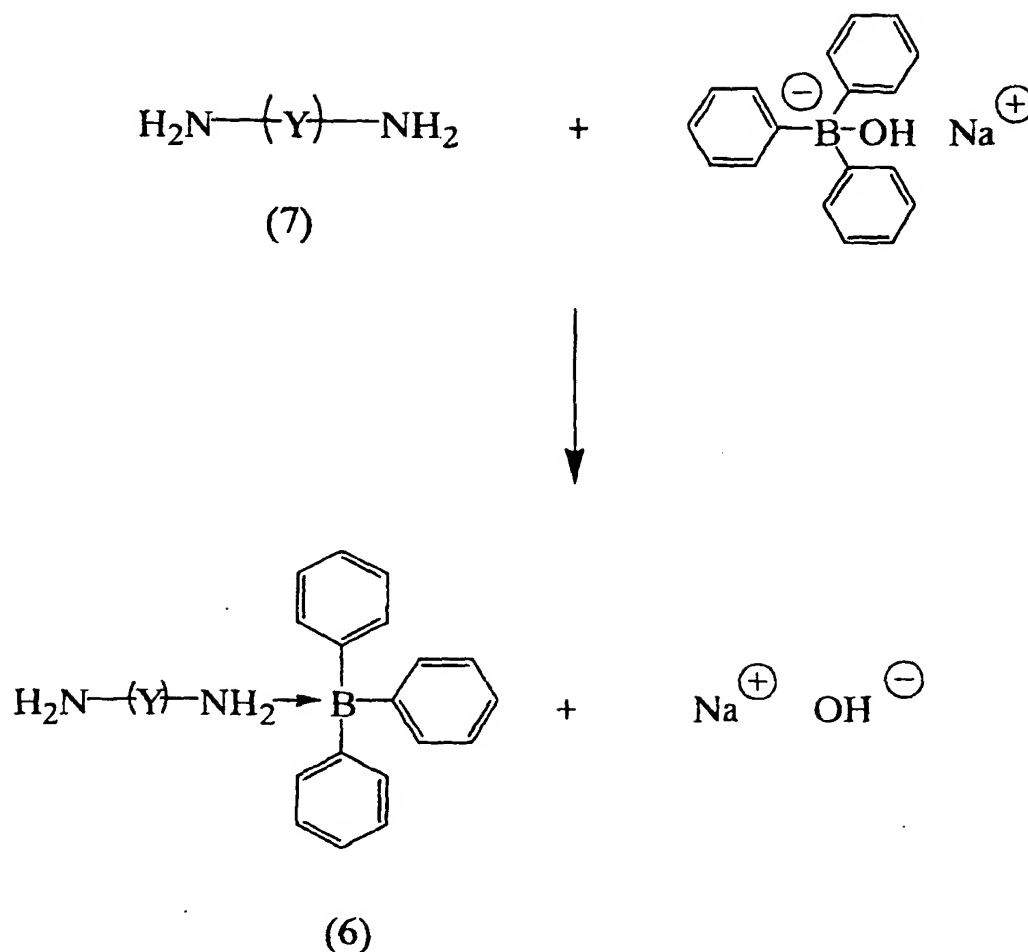
上記方法において、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物は、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー中のカルボキシル基に対して、好ましくは0.1～3.0当量、より好ましくは0.5～2.0当量使用される。当該使用量が0.1当量未満であると、トリフェニルボロンの含有量不足による水棲汚損生物の付着防止効力の不足が懸念され、逆に3.0当量を超えると、未反応のトリフェニルボロンのジアミン付加物が過剰に残存し、もはや付加効率のアップを考慮しても効率的ではない。

上記方法において使用される溶媒としては、当該反応に悪影響を及ぼさない限り特に限定されないが、例えば、キシレン、n-ブタノール、トルエン、クロロホルム、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物と、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーとの反応温度は、通常室温で良いが、必要に応じて100℃まで変化させることができる。また、反応時間は通常30分から24時間程度である。

なお、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーは、上記のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含む重合性不飽和モノマーを従来公知の方法により重合させることにより得られる。

また、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物は、例えば、下記の式に示す方法により合成することができる。

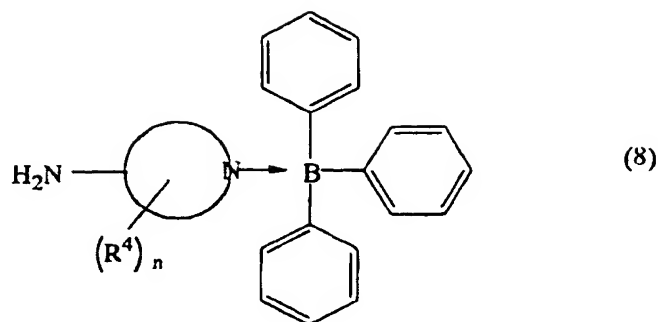


(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物は、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液に、一般式(7)で表されるジアミンを滴下し、目的物が不溶物として析出したならば、その不溶物を濾過して分取し、水洗した後乾燥することにより得られ、また目的物が溶解しているならば、分液した後、溶媒を減圧下において留去することにより得られる。

トリフェニルボロン含有ポリマー(2)

本発明の、一般式(2)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー(以下、トリフェニルボロン含有ポリマー(2)ともいう。)における、当該一般式(2)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位は、上記一般式(5)で表されるカルボキシ基含有構成単位と、一般式(8)：



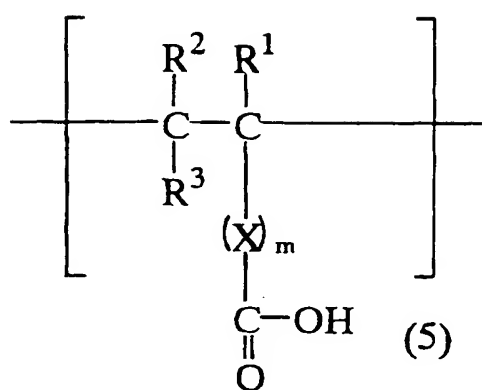
(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物、即ち、トリフェニルボロンの、後述する一般式(9)で表されるアミノ基で置換されたN含有複素環付加物とからなる。

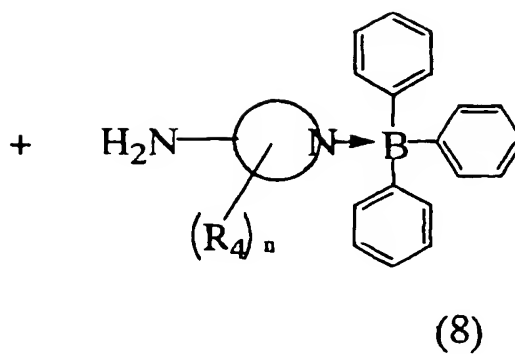
一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物における、アミノ基で置換されたN含有複素環としては、例えば、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、3-アミノピラゾール、4-アミノピラゾール、4-アミノイミダゾール、4-アミノインダゾール、5-アミノインダゾール、4-アミノインドール、5-アミノインドール、4-アミノベンゾイミダゾール、3-アミノピロリジン、3-アミノピペリジン、4-アミノピペリジン、3-アミノキノリン、5-アミノキノリン、1-アミノピペラジン、アミノピラジン、2-アミノプリン、3-アミノピロール、3-アミノピラゾリン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノカルバゾール、4-アミノフェノチアジン、4-アミノフェノキサジン等が挙げられ、中でも、4-アミノピリジン、4-アミノピペリジンが好ましい。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(2)は、例えば、下記の方法により合成することができる。

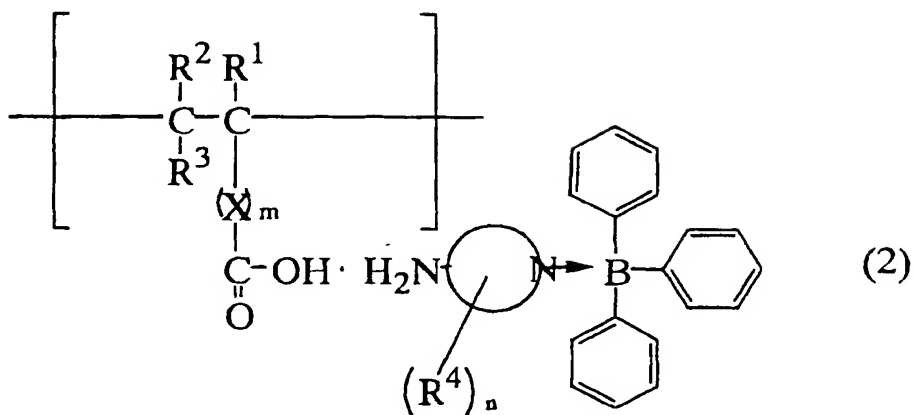
繰返し単位として



を含むポリマー



繰返し単位として



を含むポリマー

(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、トリフェニルボロン含有ポリマー(2)は、一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物またはその溶液を、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーの溶液に滴下して反応させ、次いで溶媒を減圧下において留去して除去することによって得られる。

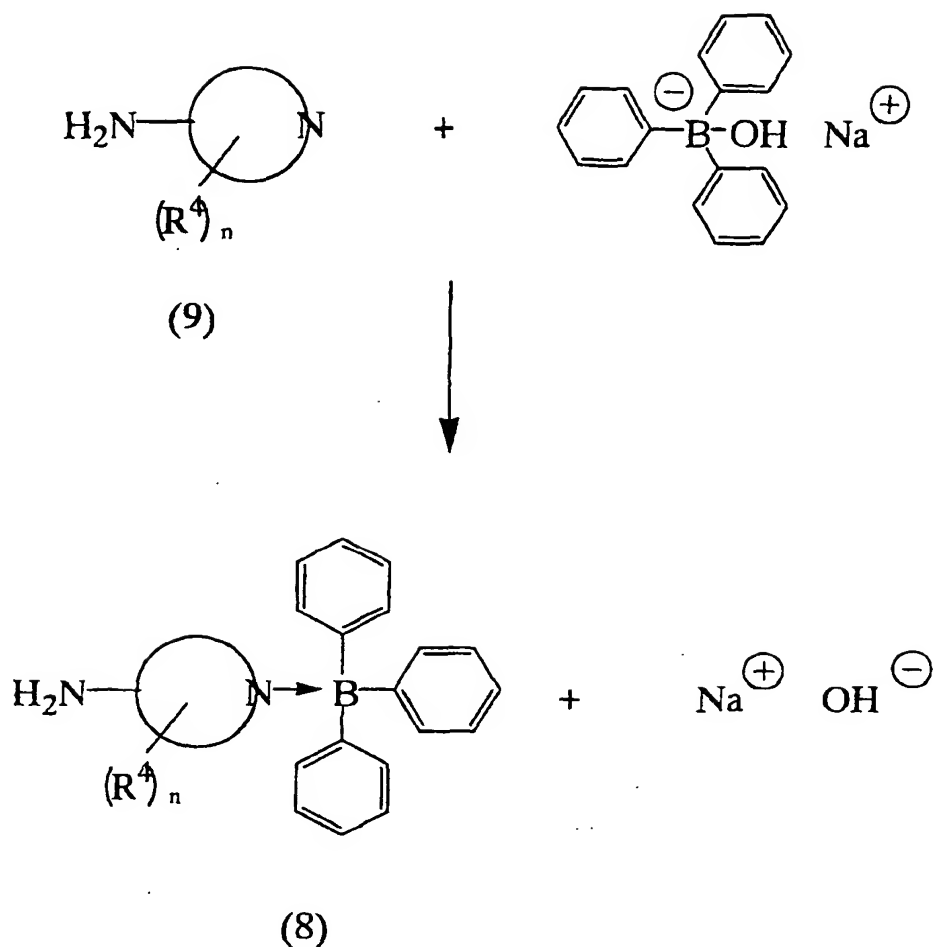
上記方法において、一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付

加物は、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー中のカルボキシル基に対して、好ましくは0.1~3.0当量、より好ましくは0.5~2.0当量使用される。当該使用量が0.1当量未満であると、トリフェニルボロンの含有量不足による水棲汚損生物の付着防止効力の不足が懸念され、逆に3.0当量を超えると、未反応のトリフェニルボロンのN含有複素環付加物が過剰に残存し、もはや付加効率のアップを考慮しても効率的ではない。

上記方法において使用される溶媒としては、当該反応に悪影響を及ぼさない限り特に限定されないが、例えば、キシレン、トルエン、クロロホルム、n-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物と、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーとの反応温度は、通常室温で良いが、必要に応じて100℃まで変化させることができる。また、反応時間は通常30分から24時間程度である。

なお、一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物は、例えば、下記の式に示す方法により合成することができる。

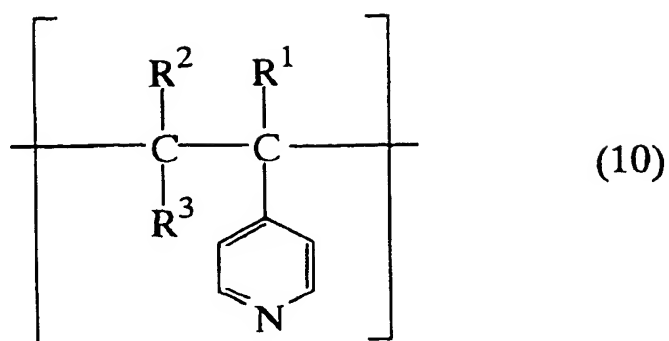


(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物は、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液に、一般式(9)で表されるアミノ基で置換されたN含有複素環を加え、析出した不溶物を水洗した後、乾燥することにより得られる。

トリフェニルボロン含有ポリマー(3)

本発明の、一般式(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー(以下、トリフェニルボロン含有ポリマー(3)ともいう。)における、当該一般式(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位は、一般式(10)：



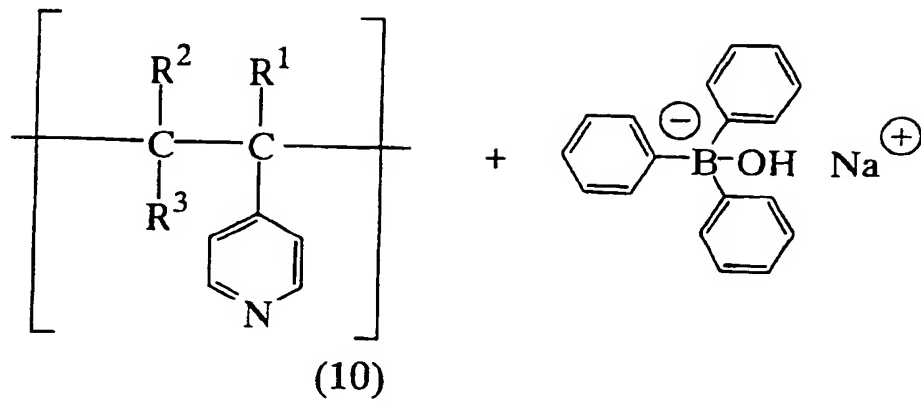
(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位と、トリフェニルボロンとからなる。

一般式(10)で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位のビニルピリジン誘導体としては、4-ビニルピリジン、4-(1-メチルビニル)ピリジン、4-(2-メチルビニル)ピリジン、4-(1,2-ジメチルビニル)ピリジン、4-(1-エチルビニル)ピリジン、4-(2-エチルビニル)ピリジン、4-(1-ブチルビニル)ピリジン等が挙げられる。

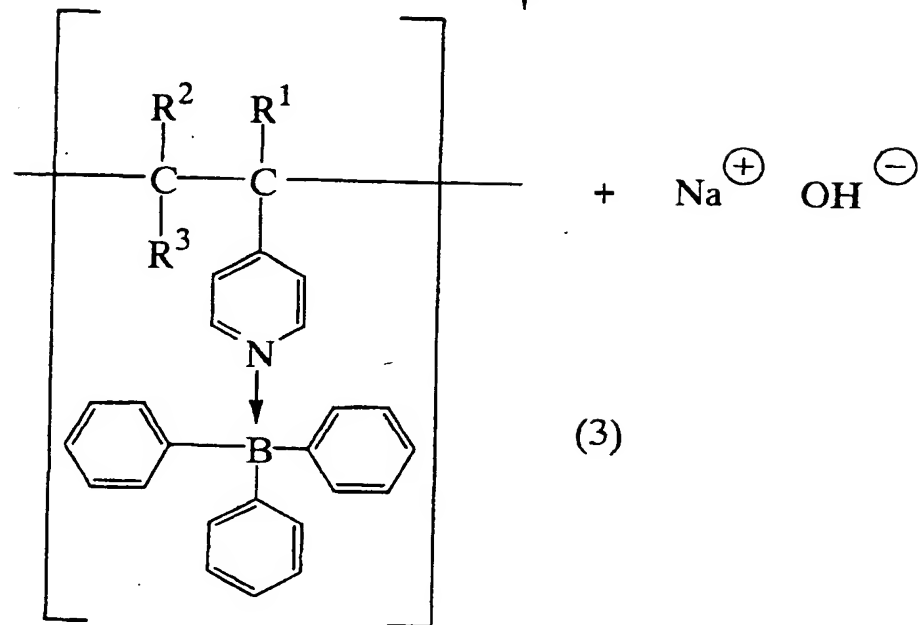
本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(3)は、例えば、下記の方法により合成することができる。

繰返し単位として



を含むポリマー

繰返し単位として



を含むポリマー

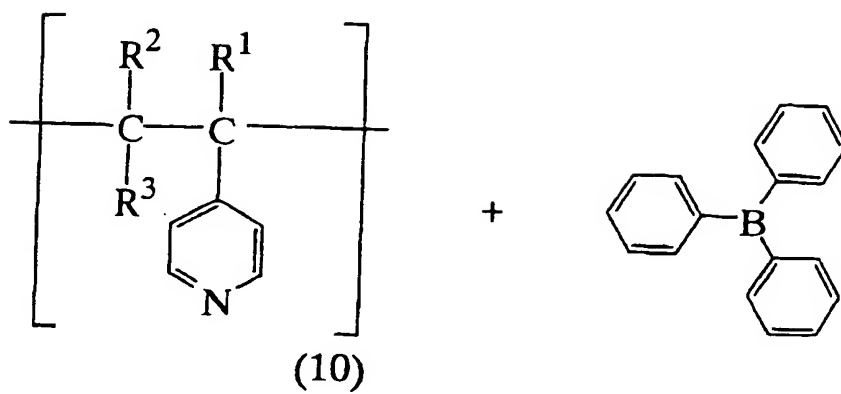
(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、トリフェニルボロン含有ポリマー（３）は、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液を、一般式（１０）で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位を含むポリマーの溶液に滴下し、目的物が不溶物として析出したならば、その不溶物を濾過して分取し、水洗した後に乾燥することにより得られ、また目的物が溶解しているならば、分液した後、溶媒を減圧下において留去することにより得られる。

上記方法において、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物は、一般式（１０）で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位を含むポリマー中のピリジル基に対して、好ましくは０．１～３．０当量、より好ましくは０．５～２．０当量使用される。当該使用量が０．１当量未満であると、トリフェニルボロンの含有量不足による水棲汚損生物の付着防止効力の不足が懸念され、逆に３．０当量を超えると、未反応のトリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物が過剰に残存し、もはや付加効率のアップを考慮しても効率的ではない。

また、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（３）は、下記の方法により合成することもできる。

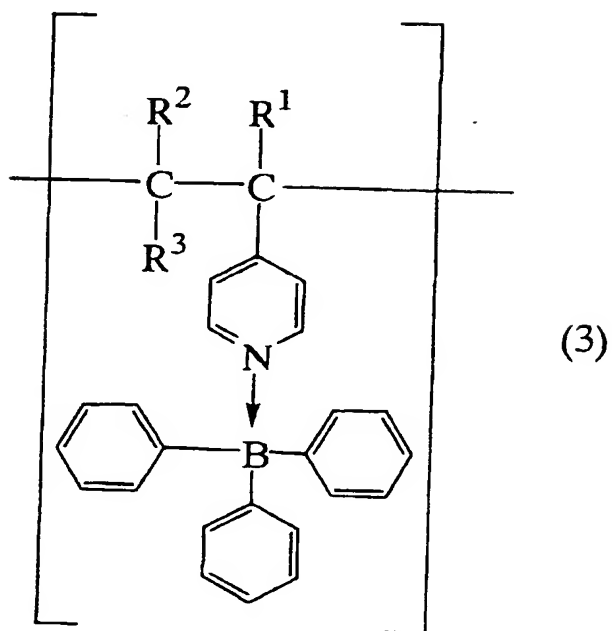
繰り返し単位として



を含むポリマー



繰り返し単位として



を含むポリマー

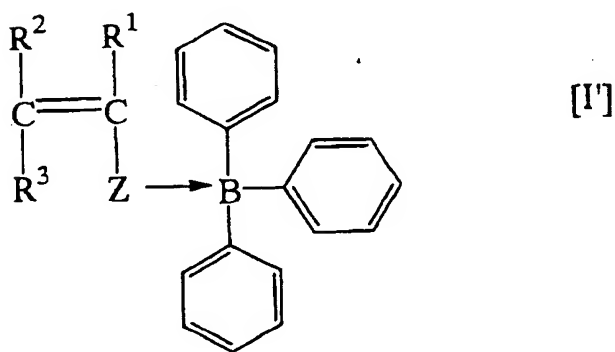
(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、トリフェニルボロン含有ポリマー (3) は、一般式 (10) で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位を含むポリマーとトリフェニルボロンとを、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、*n*-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶媒中で反応させることにより合成することができる。

上記方法において、トリフェニルボロンは、一般式 (10) で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位を含むポリマー中のピリジル基に対して、好ましくは 0.1 ~ 3.0 当量、より好ましくは 0.5 ~ 2.0 当量使用される。当該使用量が 0.1 当量未満であると、トリフェニルボロンの含有量不足による水棲汚損生物の付着防止効力の不足が懸念され、逆に 3.0 当量を超えると、未反応のトリフェニルボロンが過剰に残存し、もはや付加効率のアップを考慮しても効率的ではない。

一般式 (10) で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位を含むポリマーと、トリフェニルボロンまたはその水酸化ナトリウム付加物との反応温度は、通常室温で良いが、必要に応じて 100℃まで変化させることができる。また、反応時間は通常 30 分から 24 時間程度である。

上記トリフェニルボロン含有ポリマー (1) ~ (3) は、上記製造方法以外にも、以下の方法によって製造することができる。即ち、上記トリフェニルボロン含有ポリマー (1) ~ (3) は、一般式 [I'] :



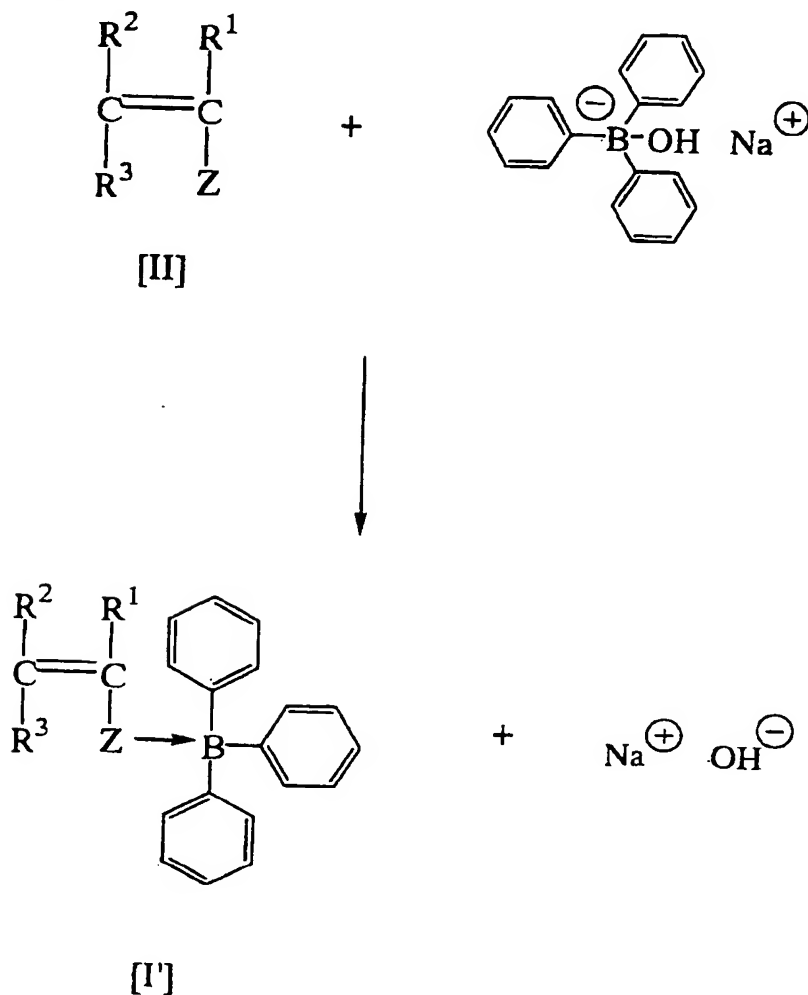
(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーを単独重合させるか、またはこれ

と他の重合性不飽和モノマーとを共重合させることによって合成することができる。

上記一般式[I']で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーは、以下に示す3つの方法によって合成することができる。

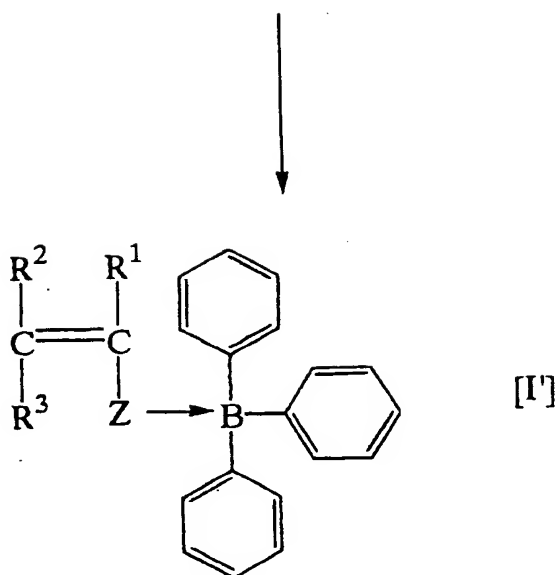
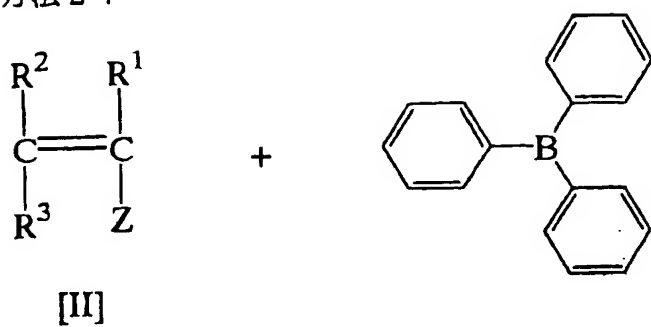
方法1：



(式中、各記号は前記と同義である。)

トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液中に、上記一般式[II]で表されるビニル化合物を含む溶液を滴下し、目的物が不溶物として析出したならば、その不溶物を濾過して分取し、水洗後乾燥することによって、また目的物が溶解しているならば、分液した後、溶媒を減圧下に留去することによって、一般式[I']で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーが得られる。

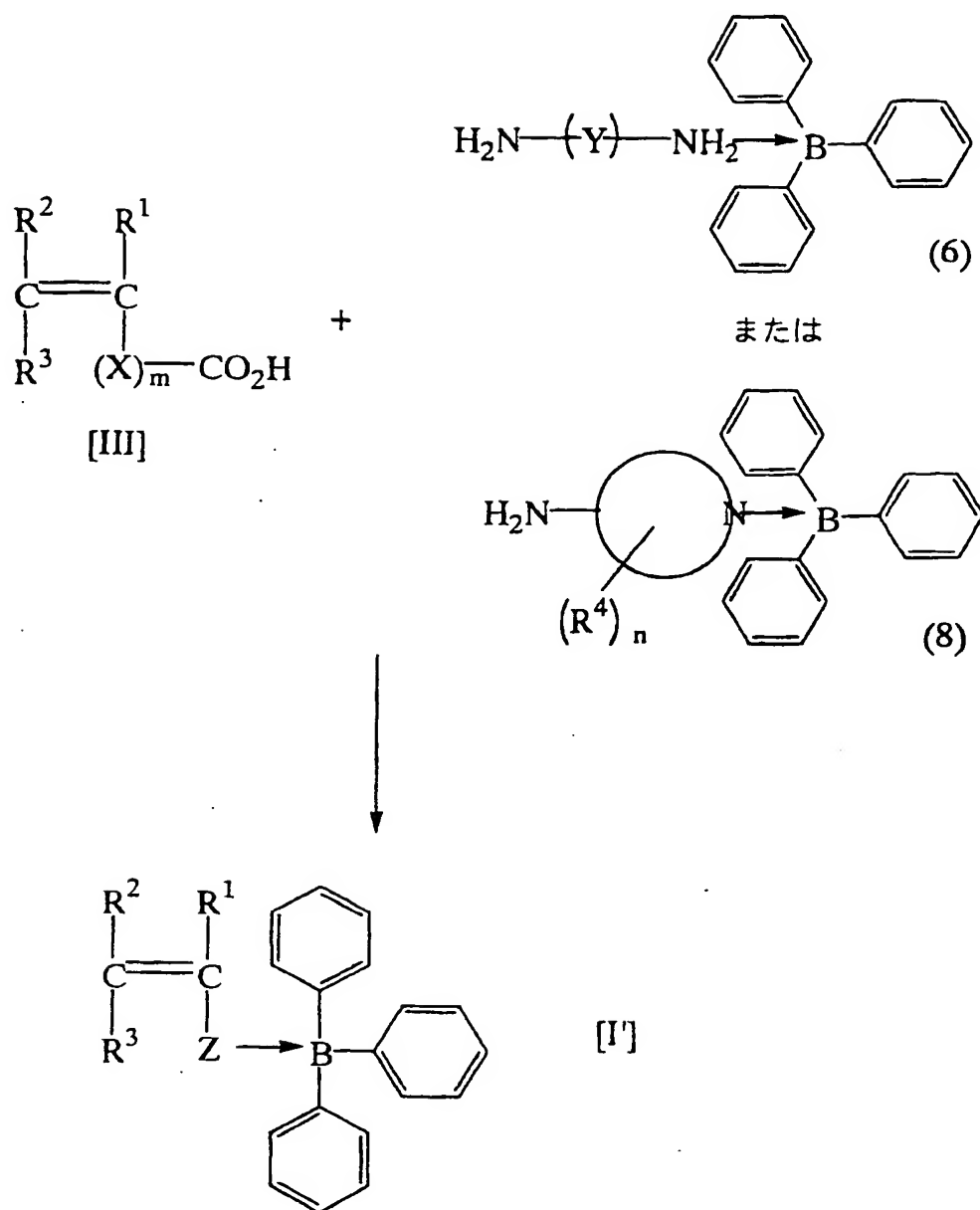
方法 2 :



(式中、各記号は前記と同義である。)

上記一般式[II]で表されるビニル化合物とトリフェニルボロンとを、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、*n*-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの有機溶媒中で反応させることにより、一般式[I']で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーが得られる。

方法 3（置換基 Z が、一般式（1 a）または（1 b）で表される基である場合）：



（式中、各記号は前記と同義である。）

上記一般式[III]で表されるビニル化合物と、一般式（6）で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物または一般式（8）で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物とを反応させることにより、一般式[I]で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーが得られる。

本発明で使用するトリフェニルボロンは市販品を用いてもよく、また三フッ化ホウ

素とフェニルマグネシウムブロマイドを反応させることにより製造することもできる。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)～(3)の重量平均分子量は、好ましくは1,000～1,000,000、特に好ましくは3,000～500,000である。当該分子量が1,000未満であると形成される塗膜が脆弱となり、逆に1,000,000を超えると重合体溶液の粘度が増し、その取り扱いが困難となり、好ましくない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)～(3)中の、一般式(1)、(2)または(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量は、それぞれ、好ましくは1.0重量%以上、より好ましくは5～95重量%、特に好ましくは5～70重量%である。当該含有量が1.0重量%未満であると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)および(2)中の、トリフェニルボロンの含有量は、それぞれ、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは3～60重量%、特に好ましくは3～45重量%である。当該含有量が0.5重量%未満であると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(3)中の、トリフェニルボロンの含有量は、好ましくは0.02～70重量%、より好ましくは0.5～70重量%、より好ましくは3～65重量%、特に好ましくは3～50重量%である。当該含有量が0.02重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。なお、当該含有量が70重量%を超えることはあり得ない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)～(3)は、それぞれ、一般式(1)、(2)または(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位を含んでいてもよい。このような構成単位を含むことにより、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)～(3)中の、トリフェニルボロン含有量を調整することができる。従って、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーおよび一般式(10)で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成

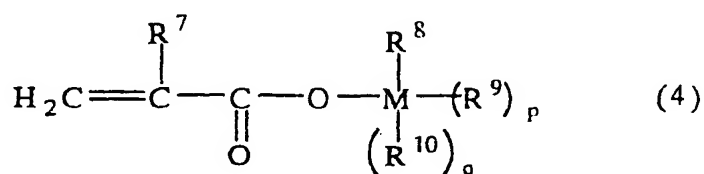
単位を含むポリマーは、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合は、前述のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと当該カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーとを共重合させて得られたものであるか、またはビニルビリジン誘導体と当該ビニルビリジン誘導体以外の重合性不飽和モノマーとを共重合させて得られたものである。

一般式(1)、(2)または(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位としては、例えば、ボロンを含まない重合性不飽和モノマー由来の構成単位が挙げられる。このような重合性不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、インデン等のビニル系炭化水素類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のアクリロニトリル類；アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メタアクリル酸、ビニル酢酸、ビニルプロピオン酸、ビニル酪酸、*p*-ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、*N*-ビニル-2-ピロリドン、ビニルカルバゾール等の複素環ビニル化合物類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルクロライド、ビニリデンクロライド等のハロゲン化ビニル類；ビニルアミン類；アリルアミン類；ビニルアルコール類；アリルアルコール類；メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ビニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、イソ

ボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセロールアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチルアクリレート、1-メチル-2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、3-メチル-3-メトキシブチルアクリレート、o-メトキシフェニルアクリレート、m-メトキシフェニルアクリレート、p-メトキシフェニルアクリレート、o-メトキシフェニルエチルアクリレート、m-メトキシフェニルエチルアクリレート、p-メトキシフェニルエチルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-プロピルメタアクリレート、イソプロピルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、t-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート、セチルメタアクリレート、ステアリルメタアクリレート、ビニルメタアクリレート、ベンジルメタアクリレート、フェニルメタアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタアクリレート、グリセロールメタアクリレート、ブチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタアクリレート、ジメチルアミノブチルメタアクリレート、ジブチルアミノエチルメタアクリレート、2-メトキシエチルメタアクリレート、2-エトキシエチルメタアクリレート、フェノキシエチルメタアクリレート、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチルメタアクリレート、1-メチル-2-メトキシエチルメタアクリレート、3-

メトキシブチルメタアクリレート、3-メチル-3-メトキシブチルメタアクリレート、o-メトキシフェニルメタアクリレート、m-メトキシフェニルメタアクリレート、p-メトキシフェニルメタアクリレート、o-メトキシフェニルエチルメタアクリレート、m-メトキシフェニルエチルメタアクリレート、p-メトキシフェニルエチルメタアクリレート等のメタアクリル酸エステル類；アクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリル酸アミド類；メタアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド等のメタアクリル酸アミド類；シアノアクリル酸エステル類；アクロレイン、クマロン、インデン、テトラフルオロエチレン、ビニルホルマール、ビニルホルムアミド等が挙げられ、中でも、エチレンや、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、t-ブチルメタアクリレート等のアクリル酸もしくはメタアクリル酸由来エステル類が好ましい。

また、一般式（4）：



（式中、 R^7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Mは金属原子または珪素原子を示し；Mが金属原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって有機酸残基を示し、Mが珪素原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し；pおよびqは、Mが2価の金属原子のとき、共に0を示し、Mが3価の金属原子のとき、pが1、qが0を示し、Mが4価の金属原子のとき、共に1を示す。）で表される重合性不飽和モノマーも挙げられる。上記一般式（4）においては、（メ

タ) アクリル酸金属塩や(メタ)アクリル酸シリルエステルが好ましく、Mとしては亜鉛、銅、マグネシウムの金属原子と、珪素原子が好ましい。このような重合性不飽和モノマーの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

アクリル酸亜鉛、安息香酸亜鉛アクリレート、プロピオン酸亜鉛アクリレート、オクチル酸亜鉛アクリレート、パーサチック酸亜鉛アクリレート、ステアリン酸亜鉛アクリレート、イソステアリン酸亜鉛アクリレート、パルミチン酸亜鉛アクリレート、クレソチン酸亜鉛アクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛アクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛アクリレート、モノクロロ酢酸亜鉛アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛アクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛アクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛アクリレート、ビルビン酸亜鉛アクリレート等のアクリル酸亜鉛塩類；

メタアクリル酸亜鉛、安息香酸亜鉛メタアクリレート、プロピオン酸亜鉛メタアクリレート、オクチル酸亜鉛メタアクリレート、パーサチック酸亜鉛メタアクリレート、ステアリン酸亜鉛メタアクリレート、イソステアリン酸亜鉛メタアクリレート、パルミチン酸亜鉛メタアクリレート、クレソチン酸亜鉛メタアクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛メタアクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛メタアクリレート、モノクロロ酢酸亜鉛メタアクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛メタアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛メタアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛メタアクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛メタアクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛メタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛メタアクリレート、ビルビン酸亜鉛メタアクリレート等のメタアクリル酸亜鉛塩類；

アクリル酸銅、安息香酸銅アクリレート、プロピオン酸銅アクリレート、オクチル酸銅アクリレート、パーサチック酸銅アクリレート、ステアリン酸銅アクリレート、イソステアリン酸銅アクリレート、パルミチン酸銅アクリレート、クレソチン酸銅アクリレート、 α -ナフトエ酸銅アクリレート、 β -ナフトエ酸銅アクリレート、モノクロロ酢酸銅アクリレート、モノフルオロ酢酸銅アクリレート、2,4-ジクロロフ

エノキシ酢酸銅アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅アクリレート、キノリンカルボン酸銅アクリレート、ニトロ安息香酸銅アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅アクリレート、ビルビン酸銅アクリレート等のアクリル酸銅塩類；

メタアクリル酸銅、安息香酸銅メタアクリレート、プロピオン酸銅メタアクリレート、オクチル酸銅メタアクリレート、バーサチック酸銅メタアクリレート、ステアリン酸銅メタアクリレート、イソステアリン酸銅メタアクリレート、パルミチン酸銅メタアクリレート、クレソチン酸銅メタアクリレート、 α -ナフトエ酸銅メタアクリレート、 β -ナフトエ酸銅メタアクリレート、モノクロロ酢酸銅メタアクリレート、モノフルオロ酢酸銅メタアクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸銅メタアクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅メタアクリレート、キノリンカルボン酸銅メタアクリレート、ニトロ安息香酸銅メタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅メタアクリレート、ビルビン酸銅メタアクリレート等のメタアクリル酸銅塩類；

アクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムアクリレート、プロピオン酸マグネシウムアクリレート、オクチル酸マグネシウムアクリレート、バーサチック酸マグネシウムアクリレート、ステアリン酸マグネシウムアクリレート、イソステアリン酸マグネシウムアクリレート、パルミチン酸マグネシウムアクリレート、クレソチン酸マグネシウムアクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウムアクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウムアクリレート、モノクロロ酢酸マグネシウムアクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウムアクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウムアクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウムアクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウムアクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウムアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウムアクリレート、ビルビン酸マグネシウムアクリレート等のアクリル酸マグネシウム塩類；

メタアクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムメタアクリレート、プロピオン酸マグネシウムメタアクリレート、オクチル酸マグネシウムメタアクリレート、バ

一サチック酸マグネシウムメタアクリレート、ステアリン酸マグネシウムメタアクリレート、イソステアリン酸マグネシウムメタアクリレート、パルミチン酸マグネシウムメタアクリレート、クレソチン酸マグネシウムメタアクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウムメタアクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウムメタアクリレート、モノクロロ酢酸マグネシウムメタアクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウムメタアクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウムメタアクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウムメタアクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウムメタアクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウムメタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウムメタアクリレート、ビルビン酸マグネシウムメタアクリレート等のメタアクリル酸マグネシウム塩類；

トリメチルシリルアクリレート、トリエチルシリルアクリレート、トリ-n-プロピルシリルアクリレート、トリイソプロピルシリルアクリレート、トリ-n-ブチルシリルアクリレート、トリイソブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、メチルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート等のアクリル酸シリルエステル類；

トリメチルシリルメタアクリレート、トリエチルシリルメタアクリレート、トリ-n-プロピルシリルメタアクリレート、トリイソプロピルシリルメタアクリレート、トリ-n-ブチルシリルメタアクリレート、トリイソブチルシリルメタアクリレート、トリフェニルシリルメタアクリレート、ジメチルブチルシリルメタアクリレート、ジメチルヘキシルシリルメタアクリレート、ジメチルオクチルシリルメタアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルメタアクリレート、ジメチルフェニルシリルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート、メチルジブチルシリルメタアクリレート、エチルジブチルシリルメタアクリレート、ジブチルシクロヘキシルシリル

ルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート等のメタアクリル酸シリルエステル類。

上記具体例の中でも、(メタ)アクリル酸亜鉛塩類、(メタ)アクリル酸銅塩類、(メタ)アクリル酸マグネシウム塩類が好ましく、特に(メタ)アクリル酸亜鉛塩類が好ましい。

上記の一般式(1)、(2)または(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位の含有量は、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)中、好ましくは0～99重量%、より好ましくは5～95重量%である。当該含有量が99重量%を超えると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、好ましくない。

上記の重合性不飽和モノマーの導入は、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーまたは一般式(10)で表されるビニルピリジン誘導体由来の構成単位を含むポリマーの合成時、あるいは一般式[I']で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーの重合時に行われる。また、上記の重合性不飽和モノマーは、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)～(3)は、通常の方法、例えば、以下の方法により、漁網防汚剤や水中防汚塗料(例えば船底防汚塗料)等の汚損防止剤に調製することができる。

A. 漁網防汚剤

本発明の漁網防汚剤は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルブラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

本発明の漁網防汚剤は、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)を有機溶剤で分散または溶解させることにより調製される。本発明の漁網防汚剤中、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～

25重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に50重量%を超えると漁網防汚剤の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり、好ましくない。

本発明の漁網防汚剤に使用される有機溶剤としては、芳香族化合物系有機溶剤、ケトン化合物系有機溶剤、脂肪族化合物系有機溶剤等が挙げられるが、より具体的には、例えば、キシレン、トルエン、ブソイドクメン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、メシチレン、ソルベントナフサ、ブタノール、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。またこれらの溶剤は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

また、必要に応じて、アクリル樹脂、合成ゴム、ロジン樹脂、シリコン系樹脂、ポリブテン樹脂、塩化ゴム樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキッド樹脂、クマロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂等の各種樹脂を配合してもよい。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

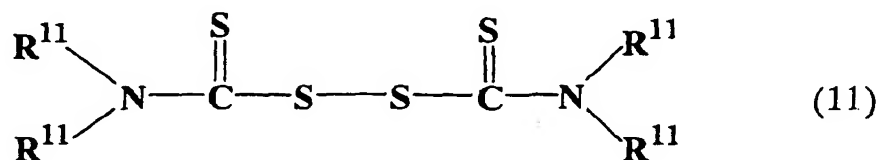
本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)を漁網防汚剤として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を発揮するが、シリコンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。

本発明の漁網防汚剤で使用されるシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチル水素シリコンオイル、(高級)脂肪酸変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられ、中でも、ポリエーテル変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル等が好ましい。これらは単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。これらのシリコンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.5~25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果は望めず、

逆に50重量%を超えると塗膜物性を低下させ、好ましくない。

本発明の漁網防汚剤で使用されるトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)以外の防汚成分としては、公知の防汚成分が挙げられ、例えば、1,3-ジシアノテトラクロロベンゼン、2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅(CuSCN)、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス(ジメチルジチオカルバモイル)ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ビリジーン-トリフェニルボロン、トリフェニルボロン-アルキル(炭素数3~30)アミン(例えば、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボロン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボロン-ロジンアミン、ロダン銅、水酸化銅、ナフテン酸銅、マンガニーズエチレンビスジチオカーバメイト、ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルフィド、3-ヨード-2-プロピニールブチルカーバメイト、ジヨードメチルパラトリルスルファン、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール等や、その他の非錫系防汚化合物が挙げられる。

また、一般式(11)：

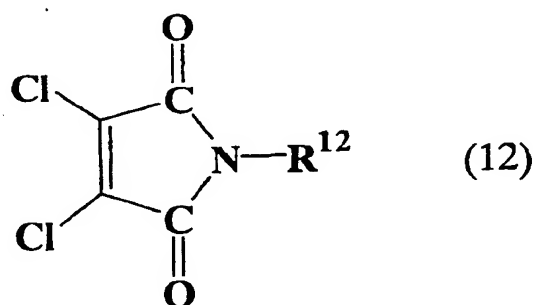


(式中、R¹¹は各々同一または異なって炭素数1~4個のアルキル基を示す。)で表

されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類も挙げられる。一般式(11)における R^{11} の炭素数1～4個のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、ブチル等の直鎖または分岐鎖のものが挙げられ、中でもエチル、ブチルが好ましい。

一般式(11)で表されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類の具体例としては、テトラメチルチウラムジスルフィッド、テトラエチルチウラムジスルフィッド、テトライソプロピルチウラムジスルフィッド、テトラ-*n*-ブチルチウラムジスルフィッド等が挙げられる。

また、一般式(12)：



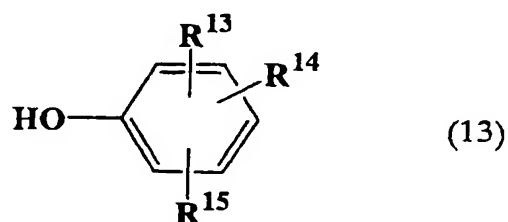
(式中、 R^{12} は水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、ベンジル基、アルキル置換ベンジル基またはハロゲン置換ベンジル基を示す。)で表される2,3-ジクロロマレイミド類も挙げられる。

一般式(12)における R^{12} のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の炭素数1～18の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。アルキル置換フェニル基としては、ジメチルフェニル、ジエチルフェニル、トリメチルフェニル、メチルエチルフェニル等が挙げられる。ハロゲン置換フェニル基としては、ジクロロフェニル等が挙げられる。アルキル置換ベンジル基としては、メチルベ

ンジル、ジメチルベンジル、ジエチルベンジル、 α -メチルベンジル等が挙げられる。ハロゲン置換ベンジル基としては、クロロベンジル、ジクロロベンジル等が挙げられる。 R^{12} としては、エチル、ブチル、ジエチルフェニル、メチルエチルフェニル、ベンジルが好ましい。

一般式(12)で表される2,3-ジクロロマレイミド類の具体例としては、例えば、2,3-ジクロロ-N-エチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-イソプロピルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-n-ブチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-第3級ブチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-n-オクチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-シクロヘキシルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-ベンジルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-クロロベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(4-クロロベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-メチルベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4-ジメチルベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(3,4-ジメチルベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N- α -メチルベンジルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4-ジクロロベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4,6-トリメチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。

また、一般式(13)：



(式中、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は各々同または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)により表される

フェノール類も挙げられる。

一般式(13)において、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、ノニル等の炭素数1～9の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等の炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アルケニル基としては、ビニル、アリル、イソプロペニル等の炭素数2～4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、クミル等の炭素数7～9のものが挙げられる。 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} としては水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル、エチル、*t*-ブチル、ノニル、ビニルが好ましい。

一般式(13)で表されるフェノール類の具体例としては、例えば、ノニルフェノール、クミルフェノール、4,6-ジ第3級ブチル-*m*-クレゾール、1-シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2,6-ジ第3級ブチル-*p*-クレゾール、2-フェニルフェノール、2-ブチル-6-エチル-4-イソプロピルフェノール、シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2-ブロモ-6-クロロ-4-ジクロロメチルフェノール、2-フルオロ-4-ヨード-3-トリクロロエチルフェノール、3-ヒドロキシ-5-メトキシ安息香酸、4-エトキシ-2-ビニルフェノール等が挙げられる。

上記のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)以外の防汚成分の中でも、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅($CuSCN$)、*N,N*-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-3-イソチアゾロン、*N*-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン、2,4,5,6-テトラク

ロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス（ジメチルジチオカルバモイル）ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ビリジーントリフェニルボロン、トリフェニルボロンーアルキル（炭素数3～30）アミン（例えば、トリフェニルボロンーn-オクタデシルアミン、トリフェニルボロンーn-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロンーn-オクチルアミン等）、トリフェニルボロンーロジンアミン、ロダン銅、テトラエチルチウラムジスルフィッドが好ましい。

上記のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）、（2）または（3）以外の防汚成分は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。また、上記のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）、（2）または（3）以外の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）、（2）または（3）との重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1：50～50：1、より好ましくは1：25～25：1、特に好ましくは1：10～10：1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜物性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

本発明の漁網防汚剤で使用される溶出調整剤としては、一般式（14）：



（式中、 R^{16} は、各々同一または異なって炭素数1～20個のアルキル基を示し、 r は2～10の整数を示す。）で表されるジアルキルポリスルフィッド類が挙げられる。

一般式（14）において、 R^{16} で示される炭素数1～20個のアルキル基としては、エチル、プロピル、t-ブチル、t-アミル、t-ノニル、t-ドデシル、ノナデシル等の炭素数2～19の直鎖または分岐鎖のものが好ましい。 r としては3～8が好ましい。

一般式（14）で表されるジアルキルポリスルフィッド類の具体例としては、例えば、ジエチルペンタスルフィッド、ジプロピルテトラスルフィッド、ジ第3級ブチルジスルフィッド、ジ第3級ブチルテトラスルフィッド、ジ第3級アミルテトラスルフ

ィッド、ジ第3級ノニルペンタスルフィッド、ジ第3級オクチルペンタスルフィッド、ジ第3級ドデシルペンタスルフィッド、ジノナデシルテトラスルフィッド等が挙げられる。

また、平均分子量が200～1,000のポリブテン、パラフィン類、ワセリン、グリセリン、多価アルコール類、脂肪酸エステル類も溶出調整剤として使用できる。

平均分子量が200～1,000のポリブテンとしては、例えば、日本石油(株)製のLV-5、LV-10、LV-25、LV-50、LV-100、HV-15、HV-35、HV-50、HV-100、HV-300等が挙げられる。パラフィン類としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、塩化パラフィン等が挙げられる。ワセリンとしては、白色ワセリン、黄色ワセリン等が挙げられる。

上記の溶出調整剤の中でも、ジ第3級ノニルペンタスルフィッド、ジ第3級オクチルペンタスルフィッド、ポリブテン、流動パラフィン、白色ワセリン、黄色ワセリンが好ましい。

上記の溶出調整剤は単独で使用しても、または2種以上混合して使用してもよい。上記の溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～20重量%、特に好ましくは5～10重量%である。当該含有量が1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に30重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

B. 水中防汚塗料

本発明の水中防汚塗料は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

本発明の水中防汚塗料は、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)を水溶性樹脂または非水溶性樹脂に配合し、ペイントコンディショナー、ホモミキサー等を用いて混合分散することにより調製される。その他塗料に一般的に用いられる成分、溶剤(キシレン、メチルイソブチルケトン、n-ブタノール、酢酸ブチ

ル等)、顔料(ベンガラ、酸化チタン、酸化亜鉛等)、可塑剤、充填剤(タルク、微粉シリカ等)、硬化促進剤等の添加剤を必要に応じて配合することもできる。

本発明の水中防汚塗料中、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1重量%~80重量%、より好ましくは3重量%~40重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に80重量%を超えると塗料の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり好ましくない。

本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)を水中防汚塗料として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を発揮するが、シリコンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。シリコンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)以外の防汚成分等は、漁網防汚剤の説明において記載したようなものが挙げられる。また、必要に応じて、漁網防汚剤の説明において記載したような各種樹脂も配合してもよい。

シリコンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.5~25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に50重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

トリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)以外の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)との重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1:50~50:1、より好ましくは1:25~25:1、特に好ましくは1:10~10:1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜特性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは1~30重量%、より好ましくは3~20重量%、特に好ましくは5

～10重量%である。当該含有量が1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に30重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の配合は、重量%を示す。また、表中、トリフェニルボロンはTPBと略する。

実施例1 <トリフェニルボロン付加物の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロートおよび温度計を取り付けた1リットルの四つ口フラスコに、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社製；9%水溶液）250.3gを仕込み、攪拌を開始した。室温にてエチレンジアミン（東ソー株式会社製）4.81gを、滴下ロートから徐々に滴下した。滴下終了後、同温度で5時間攪拌した。析出物を濾取し、水洗した後、乾燥することにより、白色粉体物質21.64gを得た。得られた化合物を元素分析およびIR（赤外線）スペクトル分析を行った結果、目的物のトリフェニルボロン-エチレンジアミン付加物（トリフェニルボロン付加物A）であることが確認された。融点は157.8～159.8℃であった。

実施例2～4 <トリフェニルボロン付加物の合成>

表1の原料を用いて実施例1と同様の操作で合成を行い、トリフェニルボロン付加物B～Dを得た。それらをトリフェニルボロン付加物Aと合わせて表1にまとめて示す。なお、表1中の各数字の単位はgである。

表1：トリフェニルボロン付加物

(単位:g)

		実施例			
		1	2	3	4
ア ミ ン	エチレンジアミン	4.81			
	プロピレンジアミン		5.93		
	p-フェニレンジアミン			8.65	
	4-アミノピリジン				7.53
TPB・NaOH付加物※1		250.3	250.3	250.3	250.3
収量		21.64	21.38	24.21	24.28
付加物記号		A	B	C	D

※1：トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物、9%水溶液

実施例5 <トリフェニルボロン含有ポリマー(1)の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロートおよび温度計を取り付けた300mLの四つ口フラスコに、メタクリル酸／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート共重合体(樹脂1、Mw=約1万、酸価18.6mg KOH/g)の40%キシレン／n-BuOH溶液100gを仕込み、攪拌を開始した。室温にて、実施例1で合成したトリフェニルボロン-エチレンジアミン付加物(トリフェニルボロン付加物A)10.1g投入後、キシレン16.1gを加えた。同温度で5時間攪拌し、トリフェニルボロン含有ポリマーのキシレン溶液(重合体溶液A)126gを得た。このキシレン溶液の一部について減圧下に溶媒を留去し、乾燥して淡黄白色樹脂状物を得た。IR(赤外線)スペクトルにて分析した結果、目的物であることが確認された。重量平均分子量は約1.3万(GPC)であった。このポリマーのIR(赤外線)スペクトルを図1に示す。

実施例6～15 <トリフェニルボロン含有ポリマー(1)および(2)の合成>

表2に示すトリフェニルボロン付加物、カルボキシル基含有ポリマーおよび溶媒を

用いて、実施例 5 と同様の操作で合成を行い、トリフェニルボロン含有ポリマー溶液（重合体溶液 B ～ K）を得た。それらを重合体溶液 A と合わせて表 2 にまとめて示す。表 2 中の各数字の単位は特に明記していない限り g である。

表2: トリアリルメチル含有ポリマ-

(単位: 特に明記ない場合、g)

		実施例												
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
TPB付加物	付加物A	10.1	12.6	10.5	16.1	10.5								
	付加物B						11.9	13.2						
	付加物C								11.6	14.6				
	付加物D										11.2	14.0		
カルキシル基 含有ポリマ-	樹脂1	100.0					100.0		100.0		100.0			
	樹脂2		20.0					20.0		20.0			20.0	
	樹脂3			20.0										
	樹脂4				20.0									
	樹脂5					50.0								
溶媒		16.1	48.9	45.8	54.2	90.8	18.9	49.7	18.4	51.9	17.8	51.0		
収量 (g)		126.0	81.2	76.0	90.0	151.0	130.3	82.4	130.0	86.2	129.0	86.0		
加熱残分 (%)		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0		
重量平均分子量 ($\times 10^4$)		1.3	1.6	1.8	8.2	1.4	1.4	1.7	1.5	1.7	1.4	1.7		
基本構成単位 (%)		25.6	47.7	44.1	57.1	21.5	26.2	47.4	27.9	50.9	27.2	50.0		
TPB含有率 (%)		16.1	30.9	27.7	35.8	13.9	15.9	29.6	15.6	29.2	15.7	29.7		
重合体溶液記号		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K		

樹脂1: メタクリル酸/メチルメタアクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート共重合体 (固形分40%, 酸価18.6mgKOH/g)

樹脂2: エチル/アクリル酸 (15wt%) 共重合体

樹脂3: エチル/メタアクリル酸 (15wt%) 共重合体

樹脂4: t-ブチルアクリレート/エチルアクリレート/メタアクリル酸 (23wt%) 共重合体

樹脂5: エチル/アクリル酸 (10wt%, 約50% Zn塩) 共重合体

溶媒: キリン単独またはキリン/nBuOH混合系

実施例 16 ～ 29 および比較例 1 ～ 3 <漁網防汚剤の処方例>

実施例 5 ～ 15 で得た重合体溶液 A ～ K を用いて、本発明の漁網防汚剤（実施例 16 ～ 29）を表 3 に示す配合により調製した。また、同様に比較例 1 ～ 3 の漁網防汚剤を調製した。なお、表 3 中の各数字の単位は重量％である。

表3：漁網防污劑

成分名		組成 (重量%)																
		実施例																
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	1	2	比較例
重合体溶液	A	51.6	51.6	51.6	51.6													
	B					26.8												
	C						30.0											
	D							23.2										
	E								59.6									
	F									52.1								
	G										28.0							
	H											53.2						
	I												28.4					
	J													52.8				
	K														27.9			
TET																10.0		
PK																	10.0	
TNPS			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
LV-50				5.0												5.0	5.0	5.0
LR-155																20.0	20.0	20.0
シリコーン		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0			
砂	48.4	44.4	39.4	34.4	64.2	61.1	67.9	31.4	38.9	63.0	37.8	62.6	38.3	63.1	60.0	60.0	60.0	70.0

TEST: テトラエチルアンチウムジンスルファイド・

PK:トリフェニル・オン・ヒ・リジン付加物

TNPS:ジ・t-ニルポリスワイド* (最大占有値として5)

LV-50: ポリアテン(日石化学株)

DLR-155:アクリル樹脂(50gキリン溶液、三菱レイヨン株)

シリコンオイル: ポリエーテル変性シリコンオイル

実施例 30～44 および比較例 4～7 <船底防汚塗料の処方例>

実施例 5～15 で得た重合体溶液 A～K を用いて、本発明の船底防汚塗料（実施例 30～44）を表 4 に示す配合により調製した。また、同様に比較例 4～7 の船底防汚塗料を調製した。なお、表 4 中の各数字の単位は重量％である。

表4：船底防汚塗料

		成分名	塗料組成(重量%)																				比較例								
			実施例																												
			30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	4	5	6	7										
重合体 溶液	A	50	50																												
	B			50																											
	C				50																										
	D					50																									
	E						50																								
	F							50	50																						
	G									50																					
	H											50	50																		
	I																														
	J																														
K																															
顔料	亜鉛華	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	ベンガラ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	コロイド状シリカ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
公知 の 汚染 成分	亜酸化銅		10					10									10											10		10	
	PK																											10	5	10	5
	TPB-8																														
樹脂	ビニル系樹脂ワニス																											30	30	30	30
	塩素化イソブレンゴム																											10	10	10	10
溶剤	キシレン	15	5	15	15	15	15	15	5	15	15	5	15	15	5	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	MIBK	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	BuOH	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

PK:トリフェニルポロンーピリジン付加物、
TPB-8:トリフェニルポロンーn-オクチルアルミン付加物

MIBK:メチルイソブチルケトン
BuOH:n-ブタノール

PK:トリフェニルボロン-ヒリジン付加物、
 TPB-8:トリフェニルボロン-n-オクチルアルミン付加物
 MIBK:メチルイソブチルケトン
 BuOH:n-ブタノール

試験例 1 <漁網防汚剤効果試験>

実施例 16～29 および比較例 1～3 の漁網防汚剤を、それぞれポリエチレン製無結節網（6 節、400 デニール／60 本）に浸漬塗布して風乾した後、金枠にセットした。これらの試験網を高知県宿毛市沖の海面下約 1.5 m に浸海して水棲汚損生物の付着による試験網の汚損状態を観察した。以下に示した基準により網の汚損状況を評価し、その結果を表 5 に示した。

表 5：漁網防汚剤効果試験結果

		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例	16	A	A	A	A	B	B
	17	A	A	A	A	A	A
	18	A	A	A	A	A	A
	19	A	A	A	A	A	A
	20	A	A	A	A	A	A
	21	A	A	A	A	A	A
	22	A	A	A	A	A	A
	23	A	A	A	A	A	A
	24	A	A	A	A	A	A
	25	A	A	A	A	A	A
	26	A	A	A	A	A	A
	27	A	A	A	A	A	A
	28	A	A	A	A	A	A
	29	A	A	A	A	A	A
比較例	1	C	D				
	2	A	A	A	B	C	D
	3	D					
無処理		D					

無処理：漁網防汚剤で処理していないポリエチレン製無結節網

網の汚損状況の評価基準

評価 A：漁網の汚損面積 0 %。水棲汚損生物の付着なし。

評価 B：漁網の汚損面積 0 を超えて 10 % 未満。わずかに水棲汚損生物が付着しているが、実用上差し支えない。

評価 C：漁網の汚損面積 10～50 % 未満。水棲汚損生物の付着が多く、もはや漁

網として使用できない。

評価D：漁網の汚損面積50％以上。著しく多量に水棲汚損生物が付着。

比較例1～3および無処理網には、1ヶ月～4ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の水棲汚損生物が付着した。一方、実施例16～29では、少なくとも4ヶ月間、浸海した網に貝類、管棲多毛類、およびその他の水棲汚損生物の付着は全く認められなかった。

試験例2 <船底防汚塗料効果試験>

実施例30～44および比較例4～7の船底防汚塗料を50×100×2mmの硬質塩化ビニル板の両面に膜厚約100ミクロンの乾燥塗膜が得られるように塗布した。1日風乾した後、これらの試験板を高知県宿毛市沖の海面下約1.5mに浸海して水棲生物の付着による試験板の汚損状態を観察した。以下に示した基準により網の汚損状況を評価し、その結果を表6に示した。

表6：船底防汚塗料効果試験結果

		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例	30	A	A	A	A	A	A
	31	A	A	A	A	A	A
	32	A	A	A	A	A	A
	33	A	A	A	A	A	A
	34	A	A	A	A	A	A
	35	A	A	A	A	A	A
	36	A	A	A	A	A	A
	37	A	A	A	A	A	A
	38	A	A	A	A	A	A
	39	A	A	A	A	A	A
	40	A	A	A	A	A	A
	41	A	A	A	A	A	A
	42	A	A	A	A	A	A
	43	A	A	A	A	A	A
	44	A	A	A	A	A	A
比較例	4	A	A	A	B	B	C
	5	A	B	C	C	D	
	6	A	B	B	C	D	
	7	A	B	C	D		
無処理		D					

無処理：船底防汚塗料で処理していない硬質塩化ビニル板

試験板の汚損状況の評価基準

評価A：試験板の汚損面積0%。水棲汚損生物の付着なし。

評価B：試験板の汚損面積0を超えて10%未満。わずかに水棲汚損生物が付着しているが、実用上差し支えない。

評価C：試験板の汚損面積10～50%未満。水棲汚損生物の付着が多く、船底防汚塗料としての用をなさず。

評価D：試験板の汚損面積50%以上。著しく多量に水棲汚損生物が付着。

比較例4～7および無処理板には、1ヶ月～4ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の水棲汚損生物が付着した。一方、実施例30～44では、6ヶ月間浸海した試験板に貝類、管棲多毛類、およびその他の水棲汚損生物の付着は

全く認められなかった。

実施例 4 5 <トリフェニルボロン含有ポリマー (3) の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた 300 mL の四つ口フラスコに、ポリ 4-ビニルピリジン (アルドリッチ社の試薬、分子量約 6 万) 5.3 g をメタノール 50 g に溶解して攪拌を開始した。系内を 50 °C に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液 (東京化成株式会社の試薬; 9 % 水溶液) 157 g を、滴下ロートから約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧下に留去し、水を加えて析出した粘稠不溶物を濾取し、水洗後乾燥すると、淡黄白色のポリマー物質 (ポリマー A) 14 g が得られた。

得られた化合物を IR (赤外線) スペクトルにて分析した結果、目的物であることが確認された。その IR (赤外線) スペクトルを図 2 に示す。また、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって重量平均分子量を測定したところ、約 198,000 であった。ポリマー A 中の、一般式 (3) で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量およびトリフェニルボロンの含有量は、それぞれ 85 重量%、59 重量%であった。

実施例 4 6 <トリフェニルボロン含有ポリマー (3) の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた 300 mL の四つ口フラスコに、4-ビニルピリジン-ブチルメタアクリレート共重合体 (アルドリッチ社の試薬; ブチルメタアクリレート含有率 10 重量%) 5.3 g をメタノール 50 g に溶解して仕込み、攪拌を開始した。系内を 50 °C に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液 (東京化成株式会社の試薬; 9 % 水溶液) 142 g を、滴下ロートから約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧下にて留去し、水を加えて析出した粘稠不溶物を濾取し、水洗した後、乾燥すると、淡黄白色のポリマー物質 (ポリマー B) 12.3 g が得られた。ポリマー B 中の、一般式 (3) で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量およびトリフェニルボロンの含有量は、それぞれ 78 重量%、54 重量%であった。

実施例 4 7 <トリフェニルボロン含有ポリマー (3) の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300 mLの四つ口フラスコに、4-ビニルビリジーン-ブチルメタアクリレート共重合体（4-ビニルビリジン含有率10重量%）の49重量%キシレン溶液28.3 gを仕込み、攪拌を開始した。系内を50℃に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）37.0 gを、滴下ロートから30時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間攪拌した。分液ロートに移して静置した後、水層を分液し、さらに水を加えてキシレン層を洗浄した。分液水層がアルカリ性を示さなくなるまで繰り返した後、溶媒を減圧下にて留去すると、単黄褐色樹脂状物（ポリマーC）15.5 gが得られた。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定したところ、約14万であった。ポリマーC中の、一般式（3）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量およびトリフェニルボロンの含有量は、それぞれ14.3重量%、10.0重量%であった。

実施例48 <トリフェニルボロン含有ポリマー（3）の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300 mLの四つ口フラスコに、4-ビニルビリジーン-メタクリル酸亜鉛共重合体（4-ビニルビリジン含有率5重量%）の45重量%キシレン溶液46.7 gを仕込み、攪拌を開始した。系内を50℃に昇温し、トリフェニルボロン（アルドリッチ社の試薬）2.5 gを少しずつ添加した。添加終了後、同温度で2時間攪拌した。溶媒を減圧下にて留去すると、単黄褐色樹脂状物（ポリマーD）21.0 gが得られた。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定したところ、約3,000であった。ポリマーD中の、一般式（3）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量およびトリフェニルボロンの含有量は、それぞれ11.8重量%、8.2重量%であった。

実施例49～52および比較例8～9 <漁網防汚剤の処方例>

実施例45～48で得たポリマーA～Dを用いて、本発明の漁網防汚剤（実施例49～52）を表7に示す配合により調製した。また、同様に比較例8～9の漁網防汚剤を調製した。なお、表7中の各数字の単位は重量%である。使用したポリブテンは

LV-50（日本石油化学（株）製）、アクリル樹脂（50%キシレン液）はLR-155（三菱レイヨン（株）製）である。

表7：漁網防汚剤

成分	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	比較例8	比較例9
ホ°リマ-A	10					
ホ°リマ-B		10				
ホ°リマ-C			30			
ホ°リマ-D				30		
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20	20			20	20
キシレン	70	70	70	70	60	60
ヒ°リジ°ン-トリフエニルホ°ロン						10
テトラエチルチウラムジ°スルファイト°					10	
ホ°リア°テン					5	5
黄色メチリン					5	5

(単位:重量%)

試験例 3 <漁網防汚剤効果試験>

実施例 49～52 および比較例 8～9 に示した漁網防汚剤を、それぞれポリエチレン製無結節網（6 節、400 デニール／60 本）に浸漬塗布して風乾した後に、平成 10 年 4 月から 6 ヶ月間、高知県宿毛市沖の海面下約 1.5 m に浸海保持した。1 カ月毎に引き上げて 6 ヶ月間、次に示す基準により網の汚損状況を評価した。結果を表 8 に示す。

網の汚損状況の評価基準

A：漁網の汚損面積 0 %。水棲汚損生物の付着なし。

B：漁網の汚損面積 0 を超えて 10 % 未満。わずかに水棲汚損生物の付着があるが、実用上差し支えない。

C：漁網の汚損面積 10～50 % 未満。水棲汚損生物の付着が多く、漁網として使用できない場合がある。

D：漁網の汚損面積 50 % 以上。著しく多量に水棲汚損生物が付着し、もはや漁網として使用できない。

表 8：漁網防汚剤効果試験結果

	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例49	A	A	A	A	B	B
実施例50	A	A	A	A	B	B
実施例51	A	A	A	A	B	B
実施例52	A	A	A	A	A	A
比較例8	C	D				
比較例9	A	A	A	B	C	C
無処理網	D					

無処理網：漁網防汚剤で処理されていないポリエチレン製無結節網

比較例 8 および無処理網には、1～2 ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の水棲汚損生物が付着した。比較例 9 は 3 ヶ月までは水棲汚損生物の

付着が認められなかったものの、4ヶ月以後は次第に水棲汚損生物の付着が認められるようになった。一方、実施例49～52では、4ヶ月間浸海した網に貝類、管棲多毛類、およびその他の水棲汚損生物の付着が全く認められなかった。

実施例53～64および比較例10～15 <水中防汚塗料の処方例>

表9に示す塗料の配合組成に従って各成分を混合し、実施例53～64および比較例10～15の水中防汚塗料を調製した。

表 9: 水中防汚塗料

配合成分		成分名	塗料組成 (重量%)																	
			実施例														比較例			
			53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	10	11				12
樹脂	ビニル系樹脂ワニス	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	塩素化イソブレン TM	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
顔料	亜鉛華	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ハンカ TM	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	コロイド状シリカ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
防汚性有効成分	ホ ^o リマ-A	10	5	5																
	ホ ^o リマ-B				10	5	5													
	ホ ^o リマ-C							10	5	5										
	ホ ^o リマ-D										10	5	5							
	PK													10	5	5				
	TPB-8																	10	5	5
	亜酸化銅		10			10							10				10		10	
有機溶剤	オクタン銅			10			10									10				10
	キシレン	15	10	10	15	10	10	15	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	MIBK	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

PK: ヒロジン・トリフェニルホロン、TPB-8: トリアエニルホロン-n-オクチルアミン、MIBK: メチルイソブチルケトン

試験例 4 <水中防汚塗料効果試験>

サンドブラスト処理鋼板に予め通常の防錆塗料を塗布しておき、その乾燥した塗膜の上から、実施例 53～64、比較例 10～15 の塗料を 2 回刷毛塗りして水中防汚塗料の乾燥塗料膜厚が約 100 μm の試験板 (100 mm \times 300 mm) を作成した。この試験板を高知県宿毛市宿毛湾内において深さ約 1.5 m の海中に 12 ヶ月間浸漬し、その間 3 ヶ月毎に水棲汚損生物の付着状況を観察して、下記に示す水棲汚損生物の付着程度の評価基準により付着防止効果を判定した。結果を表 10 に示す。

水棲汚損生物の付着程度評価基準

水棲汚損生物の付着なし	◎
水棲汚損生物の付着面積 10%未満	○
水棲汚損生物の付着面積 10～20%未満	△
水棲汚損生物の付着面積 20～30%未満	×
水棲汚損生物の付着面積 30%以上	××

表10：水中防汚塗料効果試験結果

付 着 防 止 効 果				
	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例53	◎	◎	◎	◎
実施例54	◎	◎	◎	◎
実施例55	◎	◎	◎	◎
実施例56	◎	◎	◎	◎
実施例57	◎	◎	◎	◎
実施例58	◎	◎	◎	◎
実施例59	◎	◎	◎	◎
実施例60	◎	◎	◎	◎
実施例61	◎	◎	◎	◎
実施例62	◎	◎	◎	◎
実施例63	◎	◎	◎	◎
実施例64	◎	◎	◎	◎
比較例10	◎	◎	○	○
比較例11	△	×	××	××
比較例12	△	×	××	××
比較例13	◎	◎	○	○
比較例14	△	×	××	××
比較例15	△	×	××	××

表10から明らかなように、比較例10～15の塗料を塗布された試験板は、浸漬3～9ヶ月目で付着防止効果の低下が見られる。一方、実施例53～64の塗料を塗布された試験板では、12ヶ月間浸漬した後にも水棲汚損生物の付着は見られなかった。

実施例65 <トリフェニルボロン含有ビニルモノマーの合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた500mLの四

つ口フラスコに、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）370 gを仕込み、室温で攪拌を開始した。これに、4-ビニルピリジン（広栄化学株式会社）10.5 gを約30分かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間攪拌した。析出した白色不溶物を濾過して分取した。水洗後乾燥すると、白色粉末34.9 gが得られた。得られた化合物をIR（赤外線）スペクトル分析した結果、4-ビニルピリジンのトリフェニルボロン付加体であることが確認された。

実施例66 <トリフェニルボロン含有ポリマー(3)の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた500 mLの四つ口フラスコに、実施例65で合成したトリフェニルボロン含有ビニルモノマー10 g、ブチルメタアクリレート90 g、キシレン100 gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.2 gを加え、窒素雰囲気下にて80~90℃に保ちながら2時間重合した。同温度にて、さらにアゾビスイソブチロニトリル0.2 gを加えて、さらに2時間重合し、加熱残分50.1%のポリマー溶液を得た。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定した結果、分子量は約2万であった。得られたポリマー中の、一般式(3)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量およびトリフェニルボロンの含有量は、それぞれ9.7重量%、6.9重量%であった。

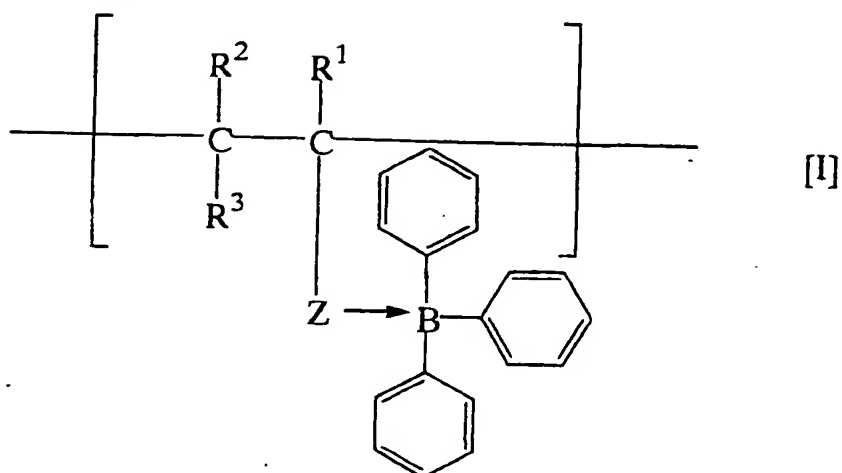
産業上の利用可能性

以上の説明で明かなように、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)、(2)または(3)は、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルブラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；あるいはその他の水棲汚損生物の付着が極めて少なく、優れた付着防止効果を長期にわたって示し、さらに、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能も有するので、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないという特徴を持っている。従って、当該ポリマーを含有する汚損防止剤（例えば漁網防汚剤や、船底防汚塗料等の水中防汚塗料）は、極めて有用なものとなる。

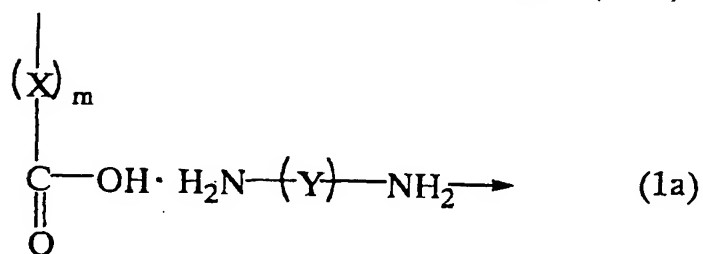
本出願は日本で出願された、平成１１年特許願第２０６７９９号、特願２０００－
７６９３９および特願２０００－８０１５３を基礎としており、その内容は本明細書
にすべて包含するものである。

請求の範囲

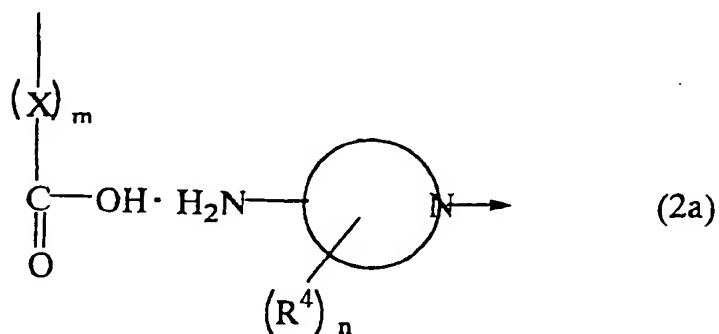
1. 一般式[I] :



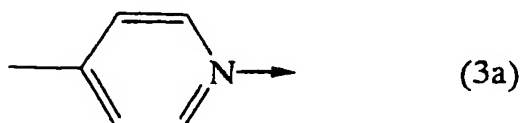
[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Zは、一般式(1a)：



一般式(2a) :

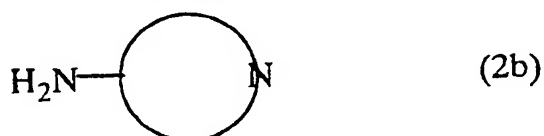


または式(3a) :



で表される基を示す。ここで、一般式(1a)、(2a)中、Xは炭素数1～18の

アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-R^5-$ 基、 $-C(=O)-O-R^5-$ 基、 $-O-R^5-$ 基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6-$ 基（ここで R^5 および R^6 は、同一または異なって、炭素数1～18のアルキレン基またはアリーレン基を示す）を示し；Yは炭素数2～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し；mは0または1を示し；n個の R^4 は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数1～18のアルキル基を示し；nは0～3の整数を示し；一般式（2b）：



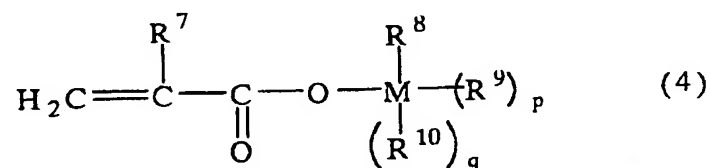
で表される基は、アミノ基で置換されたN含有複素環を示す。]

で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー。

2. 重量平均分子量が1,000～1,000,000である、請求の範囲1記載のポリマー。

3. さらに、一般式[I]で表される構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位を含む、請求の範囲1記載のポリマー。

4. 重合性不飽和モノマーが、一般式（4）：



（式中、 R^7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Mは金属原子または珪素原子を示し；Mが金属原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって有機酸残基を示し、Mが珪素原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し；pおよびqは、Mが2価の金属原子のとき、共に0を示し、Mが3価の金属原子のとき、pが1、qが0を示し、Mが4価の金属原子のとき、共に1を示す。）

で表される、請求の範囲 3 記載のポリマー。

5. 一般式[I]において Z が式 (3 a) で表される基であるとき、R⁷ が水素原子またはメチル基であり、かつ M が金属原子である、請求の範囲 4 に記載のポリマー。

6. 金属原子が、亜鉛、銅またはマグネシウムである、請求の範囲 4 または 5 に記載のポリマー。

7. 請求の範囲 1～6 のいずれかに記載のポリマーを含有する組成物。

8. さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および請求の範囲 1 記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含有する、請求の範囲 7 記載の組成物。

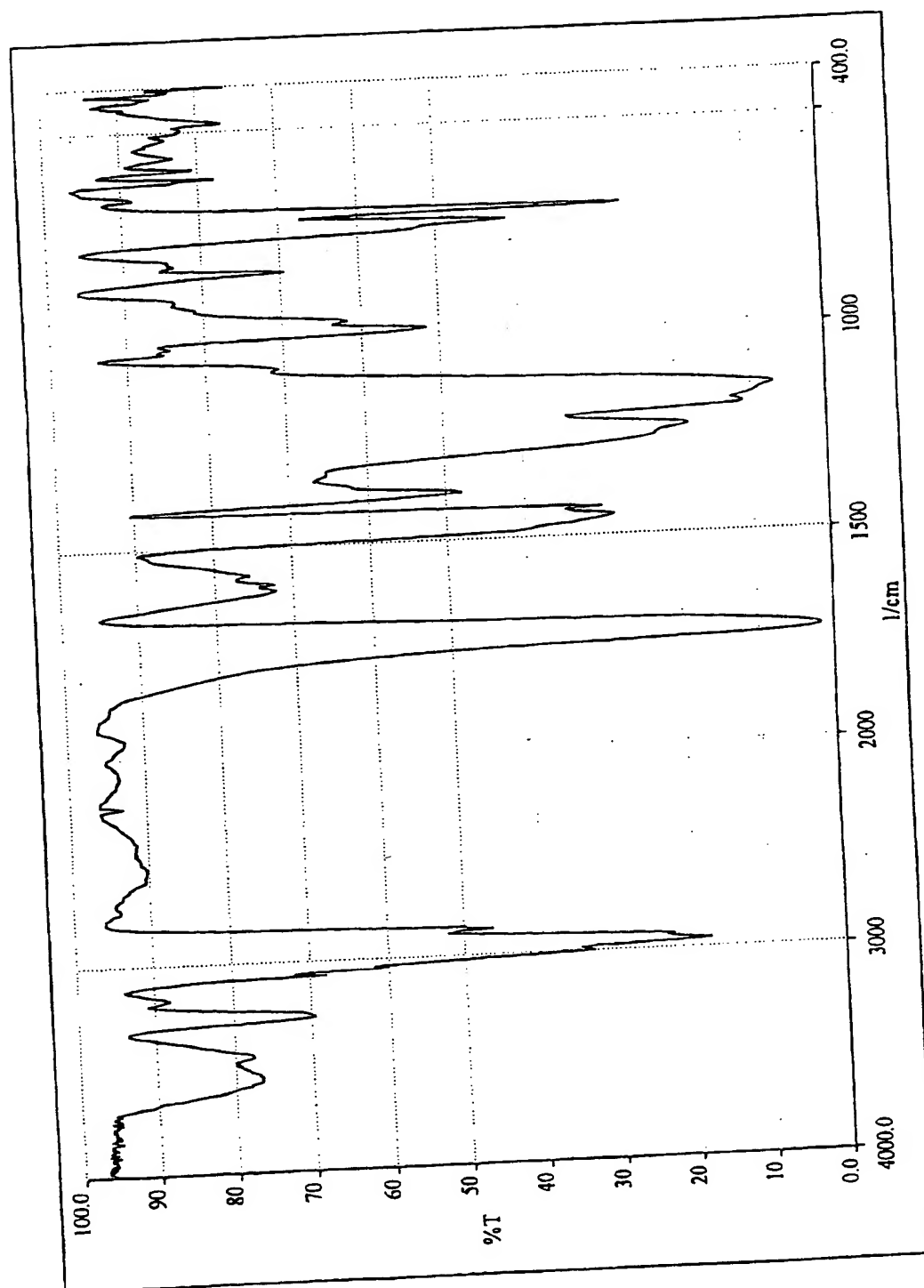
9. 請求の範囲 1～6 のいずれかに記載のポリマーを含有する汚損防止剤。

10. さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および請求の範囲 1 記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含有する、請求の範囲 9 記載の汚損防止剤。

11. 漁網防汚用である、請求の範囲 9 または 10 記載の汚損防止剤。

12. 水中防汚塗料用である、請求の範囲 9 または 10 記載の汚損防止剤。

図 1



•

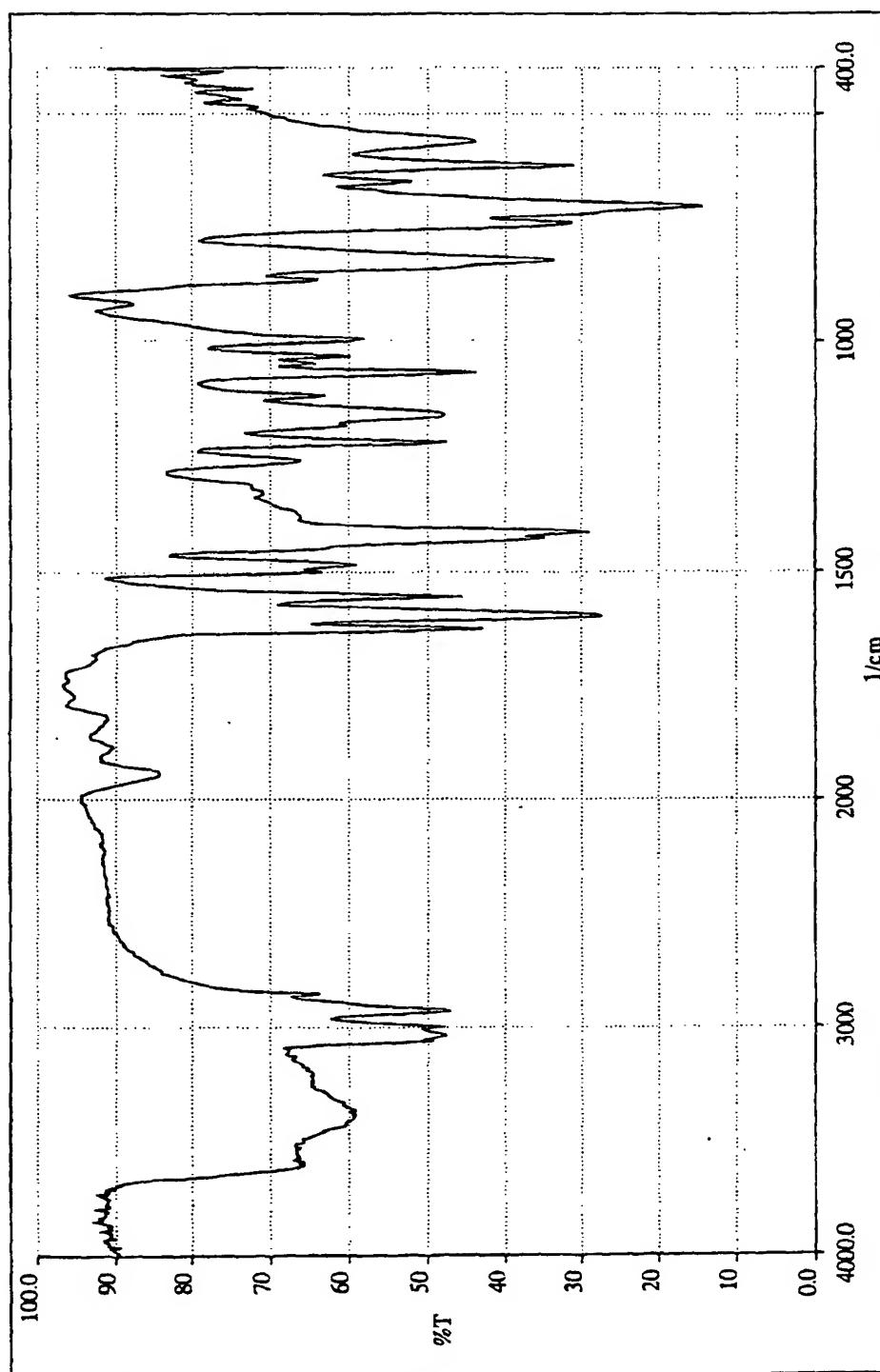
•

•

•



図 2



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50 //
A01K75/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-310844, A (NOF Corporation), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 55-66910, A (Nippon Corn Starch K.K.), 20 May, 1980 (20.05.80), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 2000-143672, A (Yoshitomi Fine Chemical K.K.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 November, 2000 (02.11.00)

Date of mailing of the international search report
14 November, 2000 (14.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50
// A01K75/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷

C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-310844, A (日本油脂株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 55-66910, A (日本コーンスターチ株式会社), 20. 5月. 1980 (2 0. 05. 80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 2000-143672, A (吉富ファインケミカル株式会社), 26. 5月. 2000 (26. 05. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 00

国際調査報告の発送日

14.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

PCT

REC'D 31 OCT 2001


WIPO PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 09371	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04888	国際出願日 (日.月.年) 21.07.00	優先日 (日.月.年) 21.07.99
国際特許分類 (IPC) Int, Cl ⁷ C08F8/42, 31/06, A01N55/08, C09D5/16, C09D143/00, C02F1/50 // A01K75/00		
出願人 (氏名又は名称) 吉富ファインケミカル株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 24 ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 19.02.01	国際予備審査報告を作成した日 12.10.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵	4 J 9553 
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- | | | | | | |
|-------------------------------------|-----|---|--------------------------|------|----------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 明細書 | 第 | 1-2, 6-8, 11-19, 26-27 | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | 31-35, 39-40, 45-55, 65 | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | 3-5, 9-10, 20, 25, 28-30 | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | 36-38, 41-44, 56, 64 | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 | | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

- | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|---|------|----|----------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 請求の範囲 | 第 | 7-10 | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | 1-6 | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 | | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

- | | | | | | |
|-------------------------------------|----|---|-----|--------|----------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 図面 | 第 | 1-2 | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| | 図面 | 第 | | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 図面 | 第 | | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

- | | | | | | |
|--------------------------|------------|---|--|------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 | | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- ☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- ☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
- ☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- ☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- ☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- | | | | | |
|-------------------------------------|-------|------|--------------|-------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 明細書 | 第 | 21-24, 57-63 | ページ |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 請求の範囲 | 第 | 11-12 | 項 |
| <input type="checkbox"/> | 図面 | 図面の第 | | ページ/図 |

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-10 有
請求の範囲 無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1-10 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1-10 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-10に記載された発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも開示されておらず、しかも、当業者が容易に想到し得ないものである。

に当該成分を含有し、長期にわたって効果が持続する汚損防止剤を提供することにある。

さらに、他の防汚成分、塗料樹脂等との混和性に優れ、かつバインダー（結着剤）としての機能も有しており、環境に与える悪影響が少ない防汚成分、並びに当該成分を含有する汚損防止剤を提供することも合わせて目的としている。

発明の開示

本発明者らは、上記した従来の漁網防汚剤、水中防汚塗料等の汚損防止剤の諸欠点を克服するために、鋭意研究に努力した結果、環境汚染の恐れが少なく、水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を長期にわたって示す、新規なトリフェニルボロン含有ポリマーおよびこれを含有する汚損防止剤を発明した。即ち、新規なトリフェニルボロン含有ポリマーが、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；あるいはその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を長期にわたって示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーは、トリフェニルボロン含有構成単位を含むものであり、同一分子内に塗膜形成能を有する樹脂部分を持つために、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能を合わせて持たせることができ、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないという特徴を持っている。

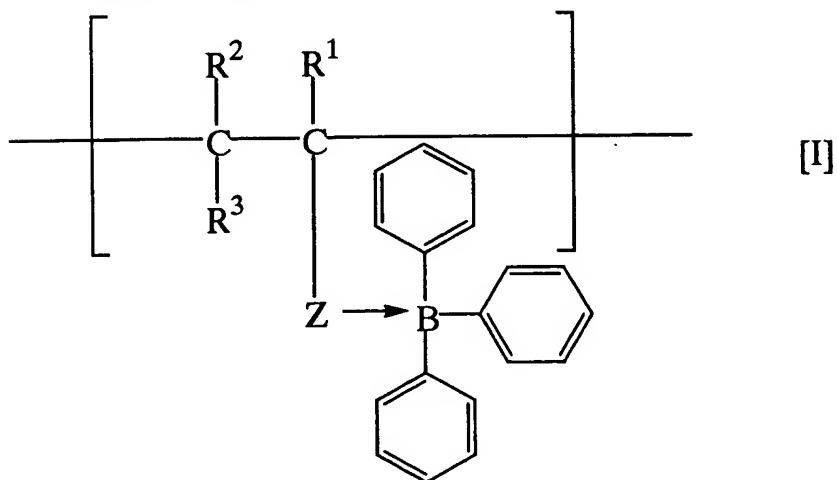
図面の簡単な説明

図1は、実施例5で得られたポリマーのIR（赤外線）スペクトルを示す。

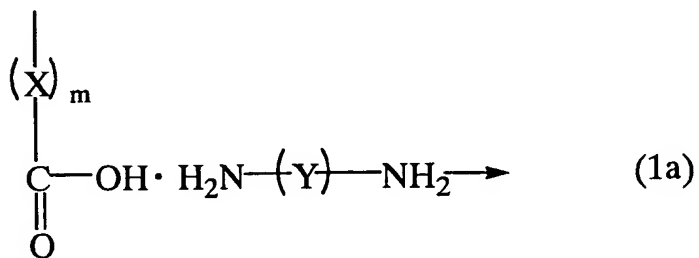
図2は、実施例45で得られたポリマーのIR（赤外線）スペクトルである。

発明の実施の形態

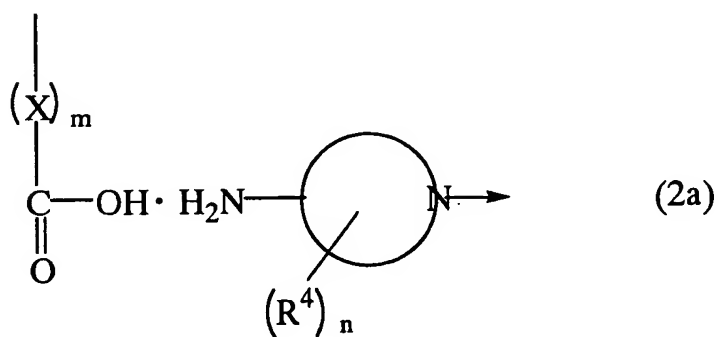
本発明は、一般式[I]：



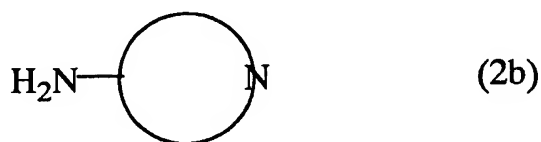
[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Zは、一般式(1a)：



または一般式(2a)：



で表される基を示す。ここで、一般式 (1 a)、(2 a) 中、Xは炭素数 1～18 のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基(ここで R^5 および R^6 は、同一または異なって、炭素数 1～18 のアルキレン基またはアリーレン基を示す。)を示し; Yは炭素数 2～18 のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し; mは 0 または 1 を示し; n個の R^4 は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数 1～18 のアルキル基を示し; nは 0～3 の整数を示し; 一般式 (2 b) :



で表される基は、アミノ基で置換された N 含有複素環を示す。]

で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー、当該ポリマーを含有する組成物、および当該ポリマーを含有する汚損防止剤に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式 [I] における R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でもメチルが好ましい。

R^1 、 R^2 および R^3 としては、それぞれ水素原子、メチルが好ましい。

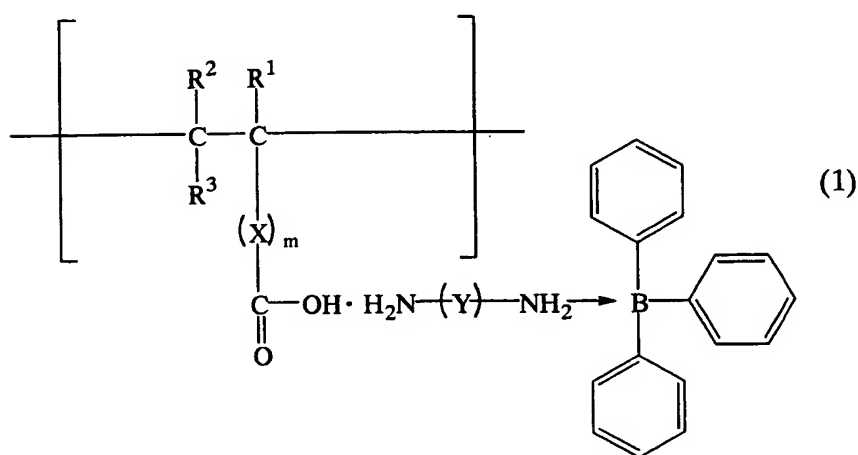
一般式 (2 a) における R^4 のハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。また、 R^4 の炭素数 1～18 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、

一般式（４）における R^8 、 R^9 および R^{10} のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシル等の炭素数３～１０のものが挙げられる。

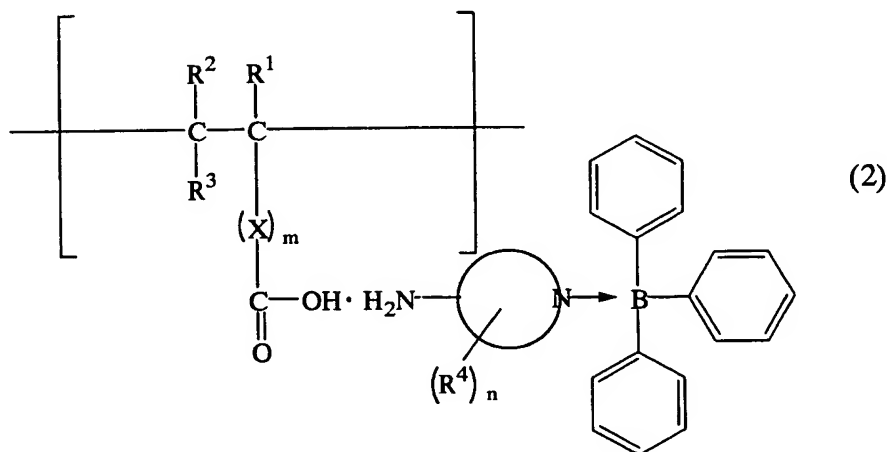
一般式（４）における M の金属原子としては、 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Pb 、 Al 、 Mg 等が挙げられ、好ましくは Cu 、 Zn 、 Mg である。

M が金属原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、炭素数１～１８の脂肪族カルボン酸残基が好ましく、 M が珪素原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーとしては、以下の一般式（１）：



または一般式（２）：

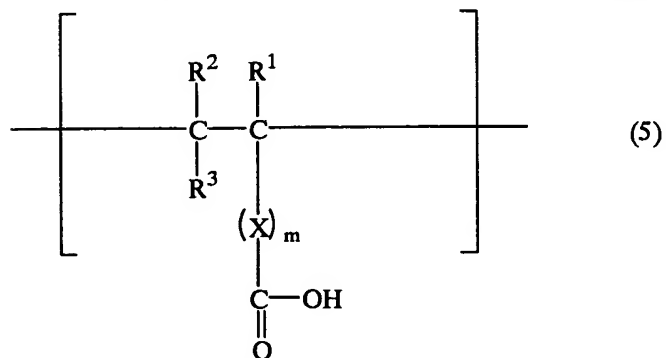




で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマーがある。ここで、式（１）および（２）中の各記号は、前記と同義である。

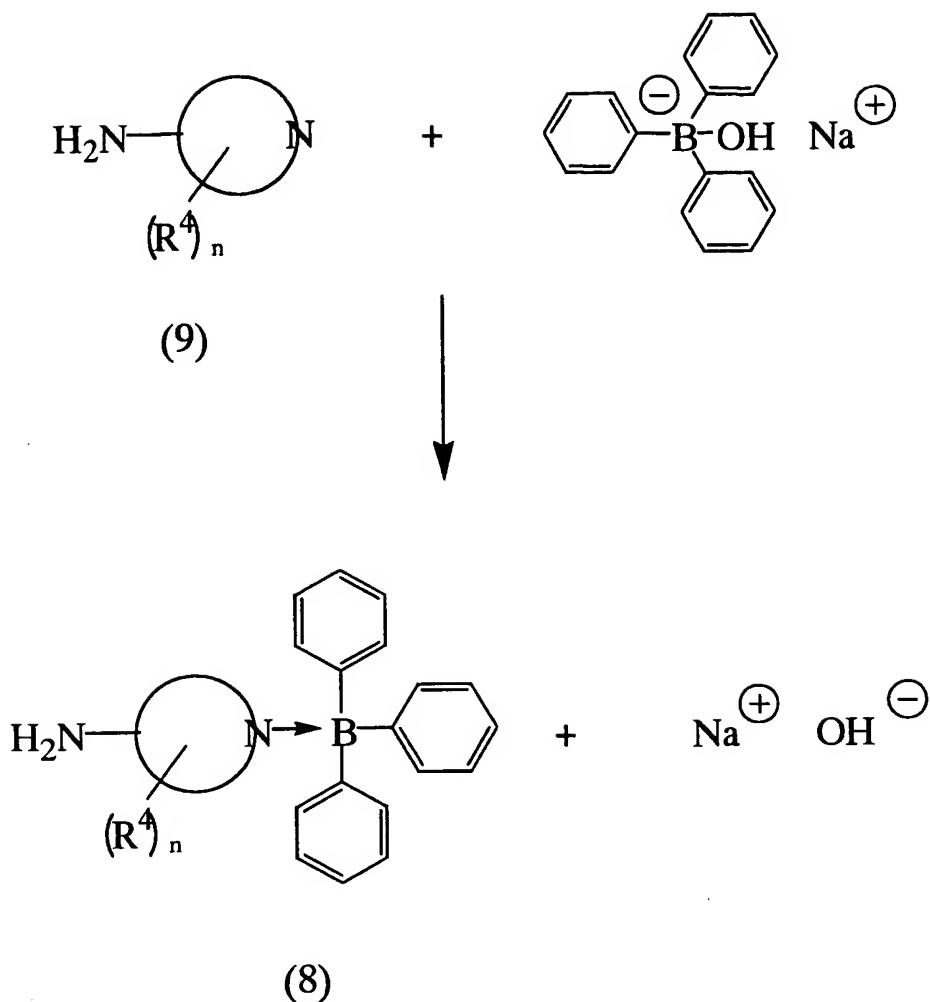
トリフェニルボロン含有ポリマー（１）

本発明の、一般式（１）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー（以下、トリフェニルボロン含有ポリマー（１）ともいう。）における、当該一般式（１）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位は、一般式（５）：



（式中、各記号は前記と同義である。）

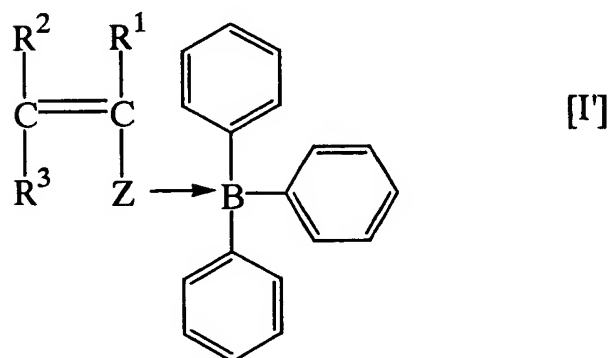
で表されるカルボキシル基含有構成単位と、一般式（６）：



(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物は、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液に、一般式(9)で表されるアミノ基で置換されたN含有複素環を加え、析出した不溶物を水洗した後、乾燥することにより得られる。

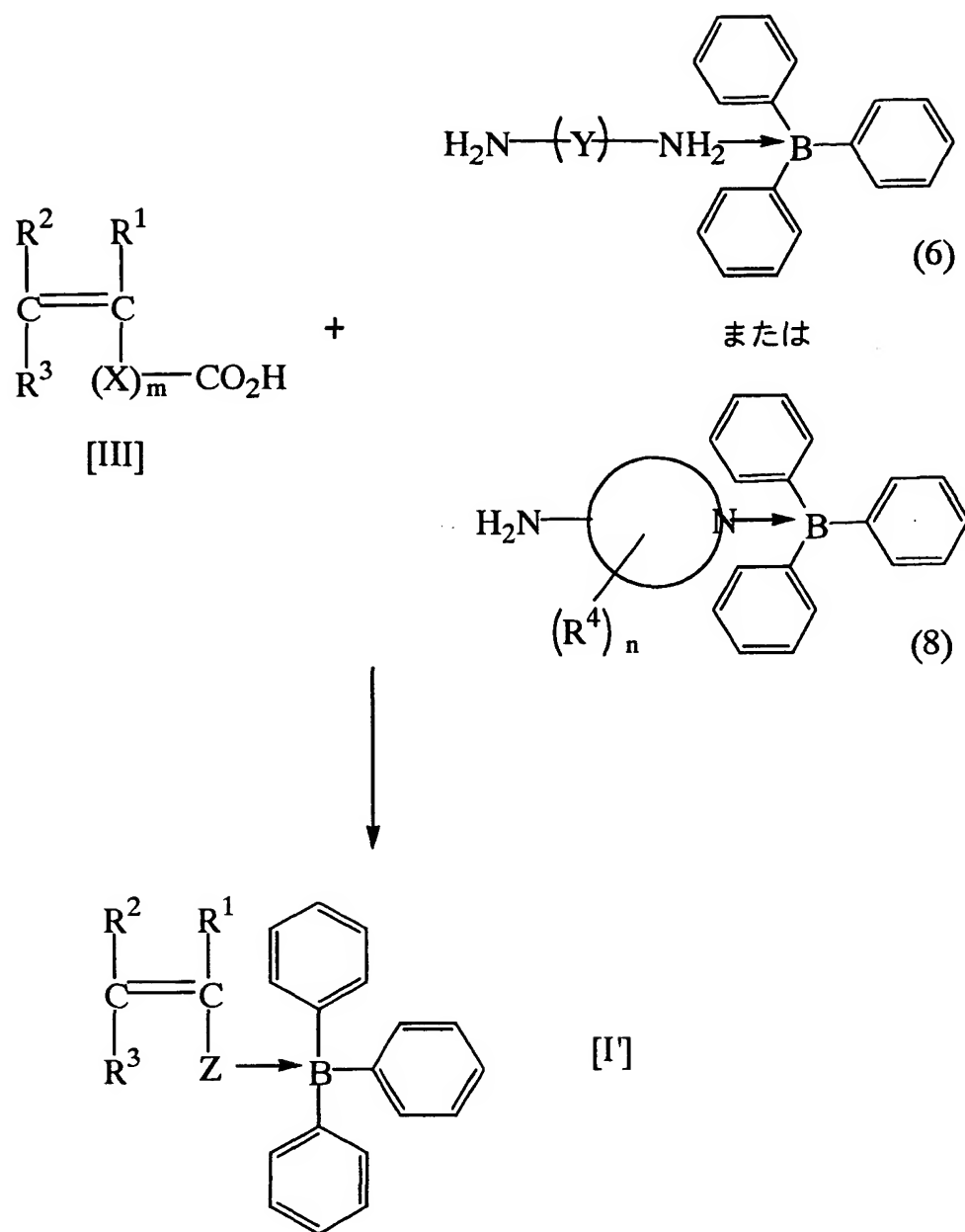
上記トリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）は、上記製造方法以外にも、以下の方法によって製造することができる。即ち、上記トリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）は、一般式[I']：



（式中、各記号は前記と同義である。）

で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーを単独重合させるか、またはこれ

方法 3 :



(式中、各記号は前記と同義である。)

上記一般式[III]で表されるビニル化合物と、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物または一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物とを反応させることにより、一般式[I]で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーが得られる。

本発明で使用するトリフェニルボロンは市販品を用いてもよく、また三フッ化ホウ

素とフェニルマグネシウムブロマイドを反応させることにより製造することもできる。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１，０００，０００、特に好ましくは３，０００～５００，０００である。当該分子量が１，０００未満であると形成される塗膜が脆弱となり、逆に１，０００，０００を超えると重合体溶液の粘度が増し、その取り扱いが困難となり、好ましくない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）中の、一般式（１）または（２）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量は、それぞれ、好ましくは１．０重量％以上、より好ましくは５～９５重量％、特に好ましくは５～７０重量％である。当該含有量が１．０重量％未満であると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）中の、トリフェニルボロンの含有量は、それぞれ、好ましくは０．５重量％以上、より好ましくは３～６０重量％、特に好ましくは３～４５重量％である。当該含有量が０．５重量％未満であると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）は、それぞれ、一般式（１）または（２）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位を含んでいてもよい。このような構成単位を含むことにより、トリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）中の、トリフェニルボロン含有量を調整することができる。従って、一般式（５）で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー

は、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合は、前述のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと当該カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー以外の重合性不飽和モノマーとを共重合させて得られたものである。

一般式（１）または（２）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位としては、例えば、ボロンを含まない重合性不飽和モノマー由来の構成単位が挙げられる。このような重合性不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、インデン等のビニル系炭化水素類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のアクリロニトリル類；アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メタアクリル酸、ビニル酢酸、ビニルプロピオン酸、ビニル酪酸、*p*-ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；２-ビニルピリジン、４-ビニルピリジン、*N*-ビニル-２-ピロリドン、ビニルカルバゾール等の複素環ビニル化合物類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルクロライド、ビニリデンクロライド等のハロゲン化ビニル類；ビニルアミン類；アリルアミン類；ビニルアルコール類；アリルアルコール類；メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、２-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ビニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、イソ

ルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート等のメタアクリル酸シリルエステル類。

上記具体例の中でも、(メタ)アクリル酸亜鉛塩類、(メタ)アクリル酸銅塩類、(メタ)アクリル酸マグネシウム塩類が好ましく、特に(メタ)アクリル酸亜鉛塩類が好ましい。

上記の一般式(1)または(2)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位の含有量は、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)中、好ましくは0～99重量%、より好ましくは5～95重量%である。当該含有量が99重量%を超えると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、好ましくない。

上記の重合性不飽和モノマーの導入は、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーの合成時、あるいは一般式[I']で表されるトリフェニルボロン含有ビニルモノマーの重合時に行われる。また、上記の重合性不飽和モノマーは、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)および(2)は、通常の方法、例えば、以下の方法により、漁網防汚剤や水中防汚塗料(例えば船底防汚塗料)等の汚損防止剤に調製することができる。

A. 漁網防汚剤

本発明の漁網防汚剤は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルブラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

本発明の漁網防汚剤は、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)を有機溶剤で分散または溶解させることにより調製される。本発明の漁網防汚剤中、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～



25重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に50重量%を超えると漁網防汚剤の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり、好ましくない。

本発明の漁網防汚剤に使用される有機溶剤としては、芳香族化合物系有機溶剤、ケトン化合物系有機溶剤、脂肪族化合物系有機溶剤等が挙げられるが、より具体的には、例えば、キシレン、トルエン、ブソイドクメン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、メシチレン、ソルベントナフサ、ブタノール、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。またこれらの溶剤は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

また、必要に応じて、アクリル樹脂、合成ゴム、ロジン樹脂、シリコン系樹脂、ポリブテン樹脂、塩化ゴム樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキッド樹脂、クマロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂等の各種樹脂を配合してもよい。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

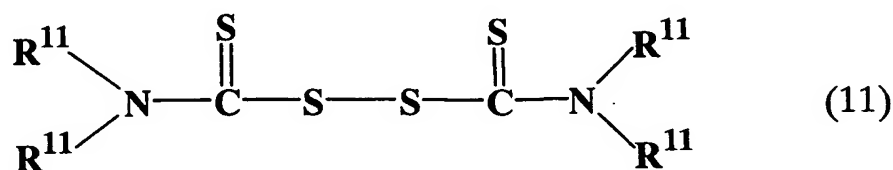
本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)を漁網防汚剤として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を発揮するが、シリコーンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。

本発明の漁網防汚剤で使用されるシリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチル水素シリコーンオイル、(高級)脂肪酸変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等が挙げられ、中でも、ポリエーテル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸変性シリコーンオイル等が好ましい。これらは単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。これらのシリコーンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.5~25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果は望めず、

逆に50重量%を超えると塗膜物性を低下させ、好ましくない。

本発明の漁網防汚剤で使用されるトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分としては、公知の防汚成分が挙げられ、例えば、1,3-ジシアノテトラクロロベンゼン、2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅(CuSCN)、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス(ジメチルジチオカルバモイル)ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ビリジーントリフェニルボロン、トリフェニルボロン-アルキル(炭素数3~30)アミン(例えば、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボロン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボロン-ロジンアミン、ロダン銅、水酸化銅、ナフテン酸銅、マンガニズエチレンビスジチオカーバメイト、ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルフィド、3-ヨード-2-プロビニールブチルカーバメイト、ジヨードメチルパラトリルスルファン、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール等や、その他の非錫系防汚化合物が挙げられる。

また、一般式(11)：



(式中、R¹¹は各々同一または異なって炭素数1~4個のアルキル基を示す。)で表

フェノール類も挙げられる。

一般式(13)において、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、ノニル等の炭素数1～9の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等の炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アルケニル基としては、ビニル、アリル、イソプロベニル等の炭素数2～4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、クミル等の炭素数7～9のものが挙げられる。 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} としては水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル、エチル、*t*-ブチル、ノニル、ビニルが好ましい。

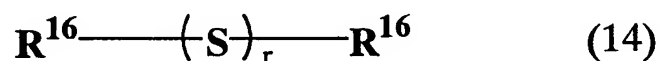
一般式(13)で表されるフェノール類の具体例としては、例えば、ノニルフェノール、クミルフェノール、4,6-ジ第3級ブチル-*m*-クレゾール、1-シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2,6-ジ第3級ブチル-*p*-クレゾール、2-フェニルフェノール、2-ブチル-6-エチル-4-イソプロピルフェノール、シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2-ブロモ-6-クロロ-4-ジクロロメチルフェノール、2-フルオロ-4-ヨード-3-トリクロロエチルフェノール、3-ヒドロキシ-5-メトキシ安息香酸、4-エトキシ-2-ビニルフェノール等が挙げられる。

上記のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分の中でも、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅($CuSCN$)、*N,N*-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-3-イソチアゾロン、*N*-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン、2,4,5,6-テトラク

ロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス（ジメチルジチオカルバモイル）ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ピリジーントリフェニルボロン、トリフェニルボロンーアルキル（炭素数3～30）アミン（例えば、トリフェニルボロンーnーオクタデシルアミン、トリフェニルボロンーnーヘキサデシルアミン、トリフェニルボロンーnーオクチルアミン等）、トリフェニルボロンーロジンアミン、ロダン銅、テトラエチルチウラムジスルフィッドが好ましい。

上記のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。また、上記のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）との重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1：50～50：1、より好ましくは1：25～25：1、特に好ましくは1：10～10：1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜物性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

本発明の漁網防汚剤で使用される溶出調整剤としては、一般式（14）：



（式中、 R^{16} は、各々同一または異なって炭素数1～20個のアルキル基を示し、 r は2～10の整数を示す。）で表されるジアルキルポリスルフィッド類が挙げられる。

一般式（14）において、 R^{16} で示される炭素数1～20個のアルキル基としては、エチル、プロピル、tーブチル、tーアミル、tーノニル、tードデシル、ノナデシル等の炭素数2～19の直鎖または分岐鎖のものが好ましい。 r としては3～8が好ましい。

一般式（14）で表されるジアルキルポリスルフィッド類の具体例としては、例えば、ジエチルペンタスルフィッド、ジプロピルテトラスルフィッド、ジ第3級ブチルジスルフィッド、ジ第3級ブチルテトラスルフィッド、ジ第3級アミルテトラスルフ

イッド、ジ第3級ノニルペンタスルフィッド、ジ第3級オクチルペンタスルフィッド、ジ第3級ドデシルペンタスルフィッド、ジノナデシルテトラスルフィッド等が挙げられる。

また、平均分子量が200～1,000のポリブテン、パラフィン類、ワセリン、グリセリン、多価アルコール類、脂肪酸エステル類も溶出調整剤として使用できる。

平均分子量が200～1,000のポリブテンとしては、例えば、日本石油(株)製のLV-5、LV-10、LV-25、LV-50、LV-100、HV-15、HV-35、HV-50、HV-100、HV-300等が挙げられる。パラフィン類としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、塩化パラフィン等が挙げられる。ワセリンとしては、白色ワセリン、黄色ワセリン等が挙げられる。

上記の溶出調整剤の中でも、ジ第3級ノニルペンタスルフィッド、ジ第3級オクチルペンタスルフィッド、ポリブテン、流動パラフィン、白色ワセリン、黄色ワセリンが好ましい。

上記の溶出調整剤は単独で使用しても、または2種以上混合して使用してもよい。上記の溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～20重量%、特に好ましくは5～10重量%である。当該含有量が1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に30重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

B. 水中防汚塗料

本発明の水中防汚塗料は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルブラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

本発明の水中防汚塗料は、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)を水溶性樹脂または非水溶性樹脂に配合し、ペイントコンディショナー、ホモミキサー等を用いて混合分散することにより調製される。その他塗料に一般的に用いられる成分、溶剤(キシレン、メチルイソブチルケトン、n-ブタノール、酢酸ブチ

ル等)、顔料(ベンガラ、酸化チタン、酸化亜鉛等)、可塑剤、充填剤(タルク、微粉シリカ等)、硬化促進剤等の添加剤を必要に応じて配合することもできる。

本発明の水中防汚塗料中、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1重量%~80重量%、より好ましくは3重量%~40重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に80重量%を超えると塗料の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり好ましくない。

本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)を水中防汚塗料として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を発揮するが、シリコーンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。シリコーンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分等は、漁網防汚剤の説明において記載したようなものが挙げられる。また、必要に応じて、漁網防汚剤の説明において記載したような各種樹脂も配合してもよい。

シリコーンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは0.5~25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に50重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

トリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)との重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1:50~50:1、より好ましくは1:25~25:1、特に好ましくは1:10~10:1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜特性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは1~30重量%、より好ましくは3~20重量%、特に好ましくは5



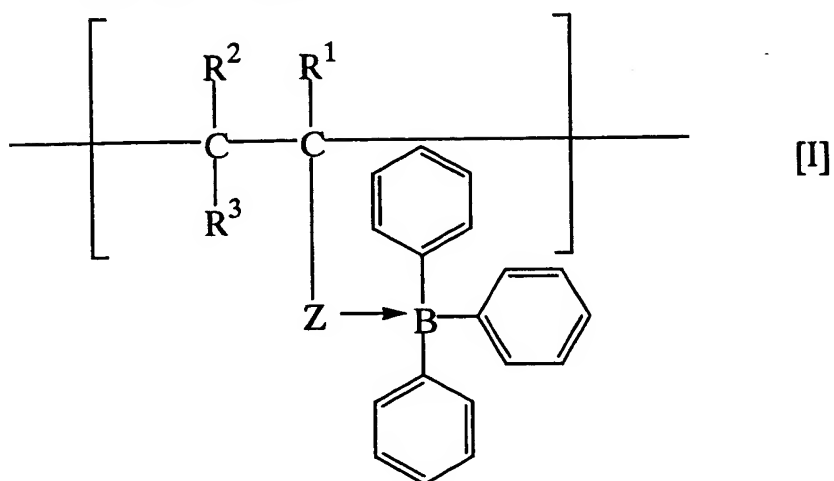
全く認められなかった。

産業上の利用可能性

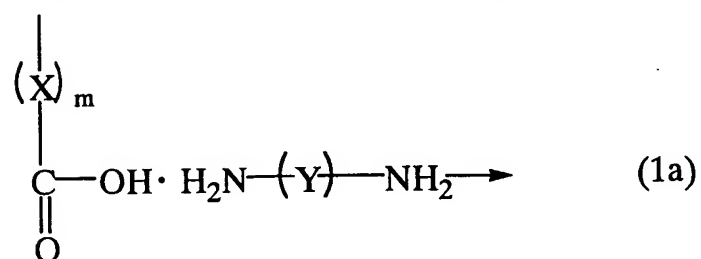
以上の説明で明らかなように、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）または（２）は、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルブラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；あるいはその他の水棲汚損生物の付着が極めて少なく、優れた付着防止効果を長期にわたって示し、さらに、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能も有するので、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないという特徴を持っている。従って、当該ポリマーを含有する汚損防止剤（例えば漁網防汚剤や、船底防汚塗料等の水中防汚塗料）は、極めて有用なものとなる。

請求の範囲

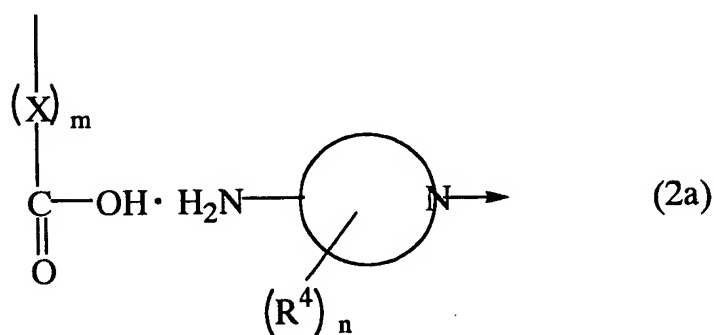
1. (補正後) 一般式[I] :



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Zは、一般式(1a)：

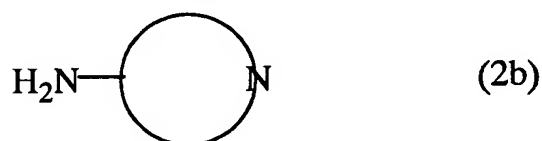


または一般式(2a)：



で表される基を示す。ここで、一般式(1a)、(2a)中、Xは炭素数1～18の

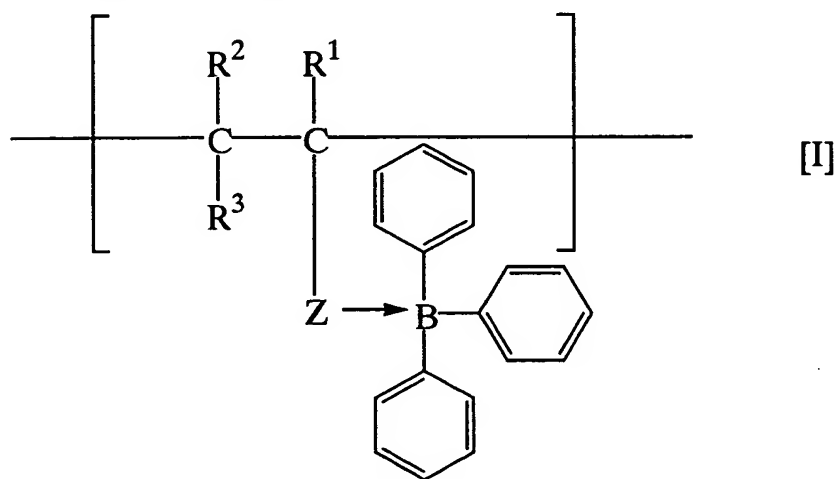
アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-R^5-$ 基、 $-C(=O)-O-R^5-$ 基、 $-O-R^5-$ 基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6-$ 基（ここで R^5 および R^6 は、同一または異なって、炭素数1～18のアルキレン基またはアリーレン基を示す）を示し；Yは炭素数2～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し；mは0または1を示し；n個の R^4 は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数1～18のアルキル基を示し；nは0～3の整数を示し；一般式（2b）：



で表される基は、アミノ基で置換されたN含有複素環を示す。]

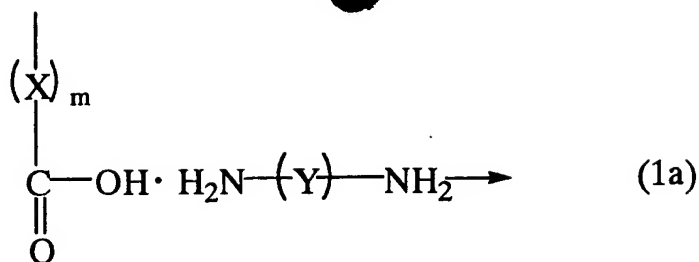
で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー。

2.（補正後）一般式[I]：

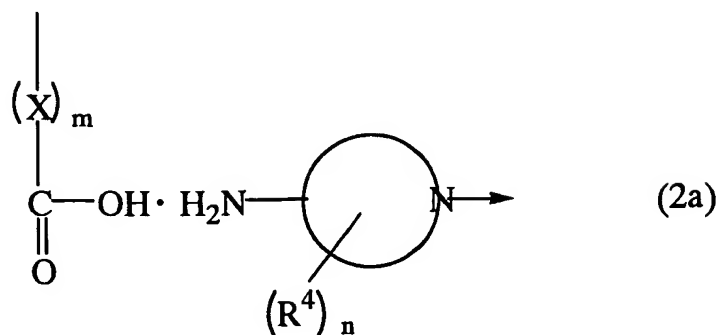


[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々同一または異なって、水素原子またはメチル基を示し；Zは、一般式（1a）：

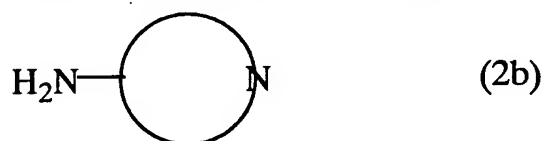




または一般式 (2 a) :



で表される基を示す。ここで、一般式 (1 a)、(2 a) 中、Xは炭素数1～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基(ここでR⁵およびR⁶は、同一または異なって、炭素数1～18のアルキレン基またはアリーレン基を示す)を示し；Yは炭素数2～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し；mは0または1を示し；n個のR⁴は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数1～18のアルキル基を示し；nは0～3の整数を示し；一般式 (2 b) :



で表される基は、アミノ基で置換されたN含有複素環を示す。]

で表される、請求の範囲1記載のポリマー。

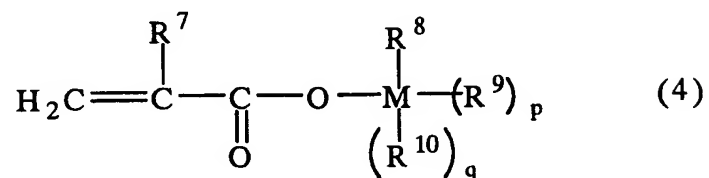
3. (補正後) 重量平均分子量が1,000～1,000,000である、請求の範囲1記載のポリマー。

4. (補正後) さらに、一般式[I]で表される構成単位以外の重合性不飽和モノマー



由来の構成単位を含む、請求の範囲 1 記載のポリマー。

5. (補正後) 重合性不飽和モノマーが、一般式 (4) :



(式中、 R^7 は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示し；Mは金属原子または珪素原子を示し；Mが金属原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって有機酸残基を示し、Mが珪素原子のとき、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって、炭素数 1～18 のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し；pおよびqは、Mが2価の金属原子のとき、共に 0 を示し、Mが3価の金属原子のとき、pが 1、qが 0 を示し、Mが4価の金属原子のとき、共に 1 を示す。)



で表される、請求の範囲3記載のポリマー。

6. (補正後) 金属原子が、亜鉛、銅またはマグネシウムである、請求の範囲5に記載のポリマー。

7. 請求の範囲1～6のいずれかに記載のポリマーを含有する組成物。

8. さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および請求の範囲1記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有する、請求の範囲7記載の組成物。

9. 請求の範囲1～6のいずれかに記載のポリマーを含有する汚損防止剤。

10. さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および請求の範囲1記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有する、請求の範囲9記載の汚損防止剤。

11. (削除)

12. (削除)

65
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 09371	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04888	International filing date (day/month/year) 21 July 2000 (21.07.00)	Priority date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 8/42, 30/06, A01N 55/08, C09D 5/16, 143/00, C02F 1/50 // A01K 75/00		
Applicant YOSHITOMI FINE CHEMICALS, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>24</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
JUN 27 2002
TECHNOLOGY CENTER 1100

Date of submission of the demand 19 February 2001 (19.02.01)	Date of completion of this report 12 October 2001 (12.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04888

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-2,6-8,11-19,26-27,31-35,39-40,45-55,65, as originally filed
pages 3-5,9-10,20,25,28-30,26-38,41-44,56,64, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 7-10, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages 1-6, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages 1-2, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☒ the description, pages 21-24,57-63
- ☒ the claims, Nos. 11-12
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** A replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04888

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject matters of claims 1-10 are not disclosed in any of the documents cited in the ISR, and a person skilled in the art could not have easily conceived of them either

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50 //
A01K75/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-310844, A (NOF Corporation), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 55-66910, A (Nippon Corn Starch K.K.), 20 May, 1980 (20.05.80), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 2000-143672, A (Yoshitomi Fine Chemical K.K.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 November, 2000 (02.11.00)

Date of mailing of the international search report
14 November, 2000 (14.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile N .

Telephone No.

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 09371	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/04888	国際出願日 (日.月.年) 21.07.00	優先日 (日.月.年) 21.07.99	
出願人(氏名又は名称) 吉富ファインケミカル株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50
// A01K75/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷

C08F8/42, C08F30/06, A01N55/08, C09D5/16, 143/00, C02F1/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-310844, A (日本油脂株式会社), 22.11月.1993 (22.11.93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 55-66910, A (日本コーンスターチ株式会社), 20.5月.1980 (2 0.05.80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 2000-143672, A (吉富ファインケミカル株式会社), 26.5月.2000 (26.05.00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.11.00

国際調査報告の発送日

14.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

